

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**THAIRINE LIMA DOS SANTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DO GOLFO DO MÉXICO POR PARÂMETROS  
GEOQUÍMICOS**

Rio de Janeiro

2017

Thairine Lima dos Santos

## **CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DO GOLFO DO MÉXICO POR PARÂMETROS GEOQUÍMICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade  
Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) como requisito parcial  
para obtenção do diploma de Química com Atribuições  
Tecnológicas.

Orientadora:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Celeste Yara dos Santos Siqueira

Rio de Janeiro

2017

SANTOS, Thairine Lima dos

Caracterização de óleo do Golfo do México por parâmetros geoquímicos / Thairine Lima dos Santos. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2017.

Trabalho de Conclusão de Curso – UFRJ/ Instituto de Química - IQ, 2017.

Orientadora: Celeste Yara dos Santos Siqueira

1. Golfo do México
2. HPAs
3. Esteróides triaromáticos
3. Biomarcadores
4. Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas

I. Siqueira, Celeste Yara dos Santos

II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química

III. Caracterização de óleo do Golfo do México por parâmetros geoquímicos

**Thairine Lima dos Santos**

**Caracterização de óleo do Golfo do México por parâmetros geoquímicos**

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovada por:

Prof.<sup>a</sup> Celeste Yara dos Santos Siqueira  
Celeste Yara dos Santos Siqueira, D.Sc (IQ/UFRJ).

Prof. Cristina Baptista Maia  
Cristina Baptista Maia, D.Sc (IQ/UFRJ).

Prof.<sup>a</sup> Viviane Gomes Teixeira  
Viviane Gomes Teixeira, D.Sc (IQ/UFRJ).

**Rio de Janeiro, 27 de Março de 2017.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo auxílio em todos os momentos, pela fidelidade e pelo cuidado que sempre teve comigo.

Aos meus pais, Jorge e Adriana, pelo apoio, investimento, motivação e paciência nos momentos difíceis, e por ter depositado em mim uma grande confiança e amor.

Ao meu marido, Carlos, um dos grandes incentivadores desta jornada. Protagonista essencial para que eu chegasse até aqui.

A minha filha, Maitê, que me deu forças para prosseguir e novos motivos para sonhar.

A meu irmão, Gustavo, por seu apoio e carinho, estando sempre ao meu lado.

A minha orientadora Celeste Yara pela orientação, dedicação, compreensão e confiança prestadas a mim durante a realização deste, que se mostrou sempre acessível e disposta a me auxiliar em todas as etapas do trabalho.

Aos amigos de laboratório, Thamires Melo, Marcela Berg e Bruno Cavalcanti pelo total auxílio, força e ajuda indispensáveis para que o desenvolvimento deste trabalho fosse possível.

A todos os meus professores das disciplinas do curso de graduação pelos indispensáveis ensinamentos que iniciaram todo esse processo.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (PRH-01) e a PETROBRAS S.A pelo suporte financeiro para execução e conclusão deste trabalho.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desta dissertação.

Digo e repito: “Seja forte e corajoso! Nada de desânimo e não fique com medo! Lembre-se bem: o Senhor, o seu Deus, estará com você, esteja onde estiver!”

Josué 1:9

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DO GOLFO DO MÉXICO POR PARÂMETROS GEOQUÍMICOS

ALUNO: Thairine Lima dos Santos

ORIENTADOR: Celeste Yara dos Santos Siqueira. DQA – Instituto de Química – UFRJ

Atualmente a geoquímica é uma ferramenta bastante utilizada na caracterização de petróleo oriundo de diversos lugares, quanto ao nível de biodegradação, origem e evolução térmica. Parâmetros como biomarcadores, hidrocarbonetos saturados e aromáticos são utilizados como razões a fim de analisar sistemas petrolíferos.

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos ainda pouco avaliados em estudos geoquímicos, porém proporcionam um melhor entendimento geoquímico para óleos, confirmando resultados obtidos pela análise preliminar dos hidrocarbonetos saturados e biomarcadores dessa fração.

Cantarell e Ku-Mallob-Zaap são importantes campos petrolíferos localizados no Golfo do México, e amostras desse campo foram analisadas no presente estudo por Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização em Chama (CG-DIC) e por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) para identificar e caracterizar a distribuição de biomarcadores, hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

Os resultados sugerem que os óleos analisados não estão biodegradados, são característicos de rocha geradora marinha carbonática e são maduros. Os resultados obtidos também foram comparados a trabalhos realizados anteriormente com a fração de hidrocarbonetos saturados. A caracterização através dos hidrocarbonetos aromáticos permitiu uma melhor avaliação dos óleos e confirmação dos resultados obtidos anteriormente: óleos não biodegradados, de origem marinha carbonática e maduros.

## ABSTRACT

### COURSE PROJECT

TITLE: CHARACTERIZATION OF GULF OF MEXICO OIL BY GEOCHEMICAL PARAMETERS. FINAL PROJECT - INSTITUTE OF CHEMISTRY

STUDENT: Thairine Lima dos Santos

ADVISOR: Celeste Yara dos Santos Siqueira. DQA – Instituto de Química – UFRJ

Currently geochemistry is a widely used tool in the characterization of petroleum from various places regarding the level of biodegradation, origin and thermal evolution. Parameters such as biomarkers, saturated and aromatic hydrocarbons are used as reasons to analyze petroleum systems.

Aromatic hydrocarbons are still poorly evaluated in geochemical studies, but provide a better geochemical understanding for oils, confirming results obtained by the preliminary analysis of the saturated hydrocarbons and biomarkers of this fraction.

Cantarell and Ku-Mallob-Zaap are important oil fields located in the Gulf of Mexico, and samples of this field were analyzed in the present study by Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (GC-FID) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (CG-MS) to identify and characterize the distribution of biomarkers, saturated and aromatic hydrocarbons.

The results suggest that the oils analyzed are not biodegradable, they are characteristic of carbonate marine rock and are mature. The results obtained were also compared to previous work with the saturated hydrocarbon fraction. The characterization through the aromatic hydrocarbons allowed a better evaluation of the oils and confirmation of the results obtained previously: non biodegradable oils, of marine carbonate origin and mature.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da evolução da matéria orgânica (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).....	17
Figura 2: Estrutura do naftaleno com a numeração de carbonos e indicação das posições $\alpha$ e $\beta$ .....	19
Figura 3: Estrutura do fenantreno com a numeração de carbonos e indicação das posições $\alpha$ e $\beta$ .....	21
Figura 4: Estrutura do (A) benztiofeno e (B) dibenztiofeno com a numeração de carbonos.....	23
Figura 5: Esquema de decomposição da clorofila gerando pristano e fitano nos diferentes ambientes (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).....	25
Figura 6: Estruturas do (A) terpano tricíclico, (B) terpano tetracíclico e (C) terpano pentacíclico (hopanóide), com a indicação do íon diagnóstico para o CG-EM (adaptado; AQUINO NETO et al., 1982; PETERS E MOLDOWAN, 1993; PETERS et al., 2005a).....	26
Figura 7: Estrutura dos (A) Esteróides monoaromáticos e (B) Esteróides triaromáticos.....	27
Figura 8: Escala do nível de biodegradação (PETERS e MOLDOWAN, 1991).....	29
Figura 9: Mapa do Golfo do México (Google, 2017).....	33
Figura 10: Mapa do Golfo do México identificando a localização das amostras (adaptado TEXEIRA,2014).....	35
Figura 11: Fluxograma do procedimento analítico das amostras de óleo.....	39
Figura 12: Cromatograma de óleos totais da amostra KU1 (Padrão interno: $nC_{24}D$ ).....	41
Figura 13: Cromatograma de massas do íon $m/z$ 85, com a distribuição dos alcanos lineares e isoprenóides, para a amostra KU1.....	42
Figura 14: Cromatograma de massas do íon $m/z$ 191, com a distribuição dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos, para a amostra KU1.....	44
Figura 15: Cromatograma de massas do íon $m/z$ 231, com a distribuição dos esteróides triaromáticos, para a amostra KU1.....	47
Figura 16: Cromatograma de massas superpostos dos íons $m/z$ 128 (cor preta), 142 (cor verde escuro), 156 (cor azul), 170 (cor rosa) e 184 (cor verde claro), com a distribuição	

dos naftalenos e alquilderivados, para a amostra KU1.....	47
Figura 17: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 178 (cor preta) e 192 (cor verde escuro), com a distribuição do fenantreno e ametil-fenantrenos, para a amostra KU1.....	48
Figura 18: Cromatograma de massas superpostos dos íons m/z 198 (cor preta), 212 (cor verde escuro) e 226 (cor azul), com a distribuição dos alquildibenzotiofenos, para a amostra KU1. ....	48
Figura 19: Gráfico de correlação das razões $H_{34}/H_{35}$ contra $H_{29}/H_{30}$ das amostras de óleo....	54
Figura 20: Diagrama ternário de distribuição dos esteranos regulares e sua correlação com os ambientes deposicionais (adaptado de HUANG e MEINSCHEIN, 1979).....	55
Figura 21: Diagrama ternário com as razões para esteróides triaromáticos dos óleos analisados.....	55
Figura 22: Gráfico de correlação dos parâmetros de origem RMD e Pr/Fit das amostras.....	56
Figura 23: Gráfico de correlação entre RMN e %RoEq. das amostras.....	59
Figura 24: Gráfico de correlação entre RDMN e RMN das amostras.....	60
Figura 25: Gráfico de correlação entre RTMN e RDMN das amostras.....	61
Figura 26: Gráfico de correlação entre RMD4/1 e RMD das amostras.....	62
Figura 27: Gráfico de correlação entre RDMDBT 2,4/1,4 e RMD 4/1 das amostras.....	63
Figura 28: Gráfico de correlação entre RDMDBT 4,6/1,4 e RMD 4/1 das amostras.....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados dos campos de origem, nome das amostras no trabalho atual e em TEIXEIRA (2012), e profundidade do reservatório em metros.....	37
Tabela 2: Identificação dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos referentes ao íon m/z 191.....	43
Tabela 3: Identificação dos esteróides triaromáticos referentes ao íon m/z 231.....	45
Tabela 4: Identificação dos naftalenos e alquilderivados referentes aos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184.....	45
Tabela 5: Identificação dos fenantrenos e alquilderivados referentes aos íons m/z 178 e 192.....	46
Tabela 6: Identificação dos alquildibenzotiofenos referentes aos íons m/z 198, 212 e 226.....	46
Tabela 7: Razões da análise de óleos totais e das frações de hidrocarbonetos saturados para as amostras analisadas.....	49
Tabela 8: Razões das frações de hidrocarbonetos aromáticos para as amostras analisadas.....	49
Tabela 9: Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação dos ambientes deposicionais na análise de óleos totais e na fração de hidrocarbonetos saturados das amostras do presente estudo e do trabalho de TEIXEIRA (2012).....	52
Tabela 10: Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação dos ambientes deposicionais na fração de hidrocarbonetos aromáticos das amostras do presente estudo.....	52
Tabela 11: Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação da evolução térmica na análise de óleos totais e na fração de hidrocarbonetos saturados das amostras do presente estudo e do trabalho de TEIXEIRA (2012).....	57
Tabela 12: Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação da evolução térmica na fração de hidrocarbonetos aromáticos das amostras do presente estudo.....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBT - Dibenzotiofeno

DMDBT - Dimetildibenzotiofenos

DMF - Dimetilfenantrenos

DMN - Dimetilnaftalenos

F - Fenantreno

IMF - Índice de metilfenantreno

IMF1 - Índice de metilfenantrenos 1

IMF2 - Índice de metilfenantrenos 2

MA - Esteróides monoaromáticos

MDBT - Metildibenzotiofenos

MN - Metilnaftalenos

N - Naftaleno

n.d. - Não detectado

Pr/Fi - Razão Pristano/Fitano

RMD - Razão de 4-metildibenzotiofeno/fenantreno

RMD4-1 - Razão de metildibenzotiofenos 4/1

RDMDBT2,4/1,4 - Razão de dimetildibenzotiofenos 2,4/1,4

RDMDBT4,6/1,4 - Razão de dimetildibenzotiofenos

4,6/1,4 RDMN1 - Razão de dimetilnaftalenos 1

RDMN2 - Razão de dimetilnaftalenos 2

RDMN3 - Razão de dimetilnaftalenos 3

RDMN4 - Razão de dimetilnaftalenos 4

RDMN5 - Razão de dimetilnaftalenos 5

REN - Razão de etilnaftalenos

RMF - Razão de metilfenantrenos

RMN - Razão de metilnaftalenos

RTMN - Razão de trimetilnaftalenos

RTeMN - Razão de tetrametilnaftalenos

TA - Esteróides triaromáticos

TeMN - Tetrametilnaftalenos

TMDBT - Trimetildibenzotiofenos

TMF - Trimetilfenantrenos

TMN - Trimetilnaftalenos

1-MDBT - 1-metildibenzotiofeno

1-MF - 1-metilfenantreno

2-MF - 2-metilfenantreno

3-MF - 3-metilfenantreno

4-MDBT - 4-metildibenzotiofeno

9-MF - 9-metilfenantreno

API – Grau API do American Petroleum Institute

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas

CG-DIC - Cromatografia Gasosa com detecção por ionização em chama

IPC – Índice Preferencial de Carbono

MCNR – Mistura Complexa não Resolvida

%Ro<sub>Eq</sub> – Reflectância de Vitrinita Equivalente

## SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Composição e Formação do Petróleo.....	16
1.2	Hidrocarbonetos Saturados.....	18
1.3	Hidrocarbonetos Aromáticos.....	18
1.3.1	Naftaleno e Alquilnaftalenos.....	19
1.3.2	Fenantreno e Alquilfenantrenos.....	20
1.3.3	Benzotiofenos e Alquilderivados.....	22
1.4	Biomarcadores.....	23
1.4.1	Biomarcadores na fração de Hidrocarbonetos Saturados.....	24
1.4.1.1	Alcanos Lineares e Isoprenóides.....	24
1.4.1.2	Terpanos.....	25
1.4.2	Biomarcadores na fração de Hidrocarbonetos Aromáticos.....	26
1.4.2.1	Esteróides Aromáticos.....	27
1.5	Parâmetros de Avaliação Geoquímica do Petróleo.....	28
1.5.1	Avaliação do Nível de Biodegradação .....	28
1.5.2	Avaliação de Origem.....	29
1.5.3	Avaliação de Evolução Térmica.....	31
1.6	Objetivos.....	32
2.0	ÁREA DE ESTUDO.....	33
2.1	Aspectos gerais.....	33
2.2	Sistema Petrolífero.....	35
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1	Amostras.....	37
3.2	Materiais e Reagentes.....	37
3.3	Padrões Internos.....	37
3.4	Fracionamento por Cromatografia Líquida.....	38
3.5	Análise de Óleos Totais (Whole oil).....	39
3.6	Análise da fração Hidrocarbonetos Saturados.....	39

3.7	Análise da fração de Hidrocarbonetos Aromáticos.....	40
3.8	Identificação dos Compostos.....	40
4.0	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	41
4.1	Caracterização por análise de óleos totais (whole oil).....	41
4.2	Caracterização da fração de hidrocarbonetos saturados.....	41
4.3	Caracterização da fração de hidrocarbonetos aromáticos.....	44
5.0	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	50
5.1	Nível de Biodegradação.....	50
5.2	Ambiente Depositional.....	50
5.3	Evolução Térmica.....	56
6.0	CONCLUSÃO.....	64
	REFERÊNCIAS.....	65
	APÊNDICE.....	70

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 Composição e Formação do Petróleo**

O petróleo é um óleo mineral constituído por uma mistura complexa composta basicamente por hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. Outros constituintes possíveis são compostos orgânicos com nitrogênio, enxofre e oxigênio, e metais como níquel e vanádio (TISSOT & WELTE, 1984). Ainda de forma simplificada, podemos definir o óleo cru como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cor variando entre o negro e castanho-claro (SZKLO, 2012).

Para a formação do petróleo é necessária a produção, acumulação e preservação da matéria orgânica, que se refere a moléculas orgânicas nas formas monomérica ou polimérica derivada direta ou indiretamente de organismos vivos (TISSOT & WELTE, 1984). A matéria orgânica depositada é incorporada às rochas sedimentares e produz petróleo através da ação da temperatura e pressão (HUNT, 1979).

Após depositada, a matéria orgânica é submetida aos seguintes estágios de evolução térmica: diagênese, catagênese e metagênese (Figura 1; TISSOT & WELTE, 1984; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

O primeiro estágio de evolução térmica, a diagênese, ocorre em condições de baixa temperatura e pressão. Nessa etapa, um dos principais agentes de transformação da matéria orgânica é a atividade microbiana, onde lipídios, proteínas, carboidratos e ligninas são convertidos em querogênio, porção da matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos. As rochas geradoras são consideradas imaturas nesse estágio de evolução térmica (TISSOT & WELTE, 1984).

Após a diagênese, ocorre um aumento considerável da temperatura e pressão onde o querogênio é soterrado e degradado para a formação do petróleo, que caracteriza o estágio de evolução conhecido por catagênese (TISSOT & WELTE, 1984). Durante a catagênese ocorrem transformações químicas como craqueamento termocatalítico, reações de isomerização, aromatização, descarboxilação e desproporcionamento. Esta zona madura é conhecida como “janela de óleo” (HECKMANN, 2008).

A metagênese ocorre sob condições de soterramento e temperaturas ainda maiores, onde mudanças severas formam hidrocarbonetos líquidos e gasosos de baixo peso molecular.



Durante esse estágio de evolução térmica, os biomarcadores são reduzidos ou destruídos devido a sua instabilidade sob tais condições de temperatura e pressão. Esta zona supermatura ou senil é conhecida como “janela de gás” (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Por fim, o petróleo é expulso pelo aumento da pressão tectônica na rocha geradora migrando para rochas mais porosas e permeáveis, conhecidas como rochas reservatórias, o processo é denominado como migração primária (FERNANDES, 2009).

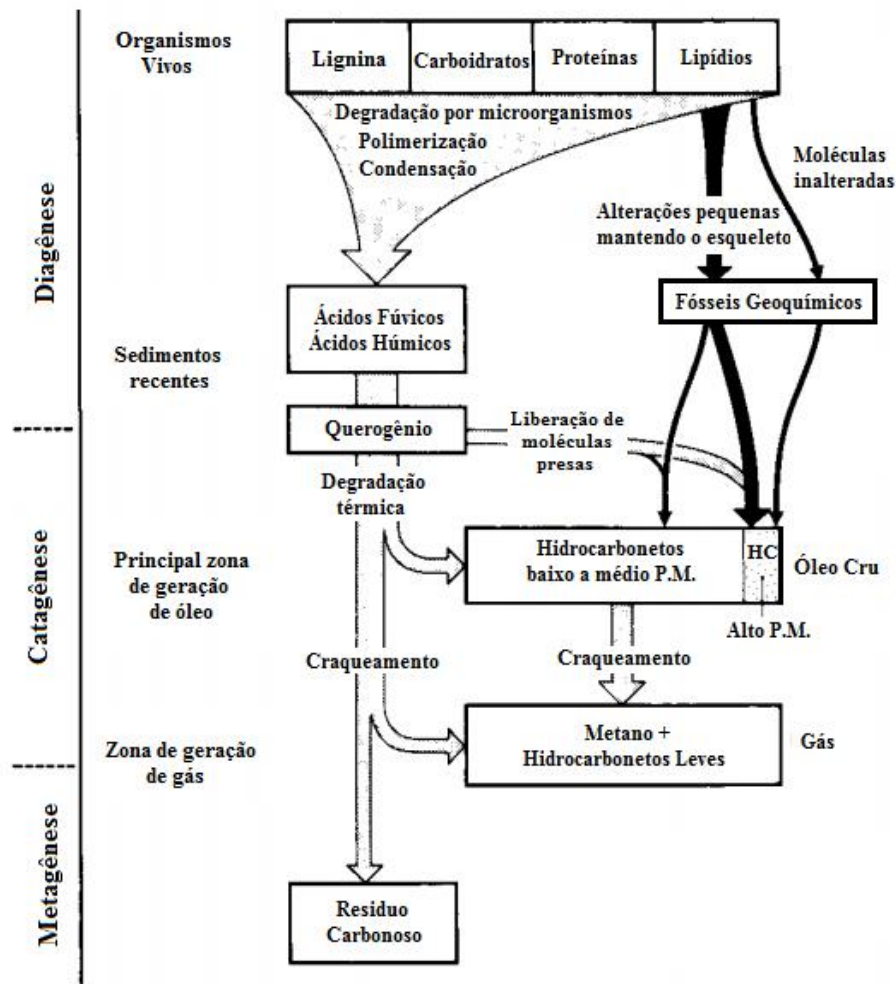


Figura 1: Esquema da evolução da matéria orgânica (modificado de TISSOT & WELTE, 1984).

## 1.2 Hidrocarbonetos Saturados

Os hidrocarbonetos saturados presentes no petróleo (*n*-alcanos) são moléculas com cadeias formadas por átomos de carbono lineares (como hexano, heptano), ramificados (como os isoprenóides pristano e fitano) ou cíclicos (como esteranos tetracíclicos; chamados também de hidrocarbonetos naftênicos).

Dependendo da proporção de compostos hidrocarbonetos na composição do petróleo, o óleo se mostra mais adequado para a produção de um determinado produto final (SZKLO, 2012).

A concentração dos hidrocarbonetos no petróleo varia de acordo com as condições genéticas no qual o óleo foi formado, como a natureza e o tipo de matéria orgânica deposicional e a evolução (HECKMANN, 2008).

Óleos de origem terrestre possuem maior proporção de hidrocarbonetos lineares e ramificados e óleos de origem marinha, ou uma mistura destes dois tipos, possuem mais compostos cíclicos em sua composição (TISSOT & WELTE, 1984).

Os hidrocarbonetos cíclicos são compostos de hidrocarbonetos de médio e alto peso molecular, e dentre eles existem os biomarcadores, um subgrupo geoquimicamente muito importante. Os biomarcadores guardam respostas a respeito da origem e da evolução térmica do petróleo.

## 1.3 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos presentes no petróleo são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com 6 átomos de carbono. O composto mais simples é o benzeno, bastante estável quimicamente (SZKLO, 2012).

Os anéis benzênicos podem ligar-se a outros anéis formando anéis aromáticos polinucleares, a anéis saturados formando compostos cicloaromáticos ou a cadeias lineares formando alquilaromáticos (BARKER, 1979).

Os hidrocarbonetos aromáticos são considerados como poluentes orgânicos de grande persistência ambiental, classificados como potencialmente carcinogênicos e mutagênicos (BERG, 2013).

Alguns compostos podem ser utilizados para análises de ambiente deposicional e

evolução térmica, sendo caracterizados como de interesse geoquímico.

### 1.3.1 Naftaleno e alquilnaftalenos

O naftaleno (Figura 2) é um hidrocarboneto aromático constituído de dois anéis benzênicos condensados, e os alquilnaftalenos considerados no presente trabalho são os com até quatro grupos metila.

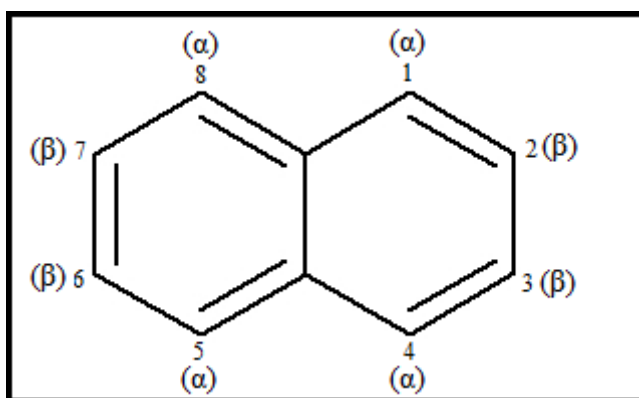


Figura 2: Estrutura do naftaleno com a numeração de carbonos e indicação das posições  $\alpha$  e  $\beta$ .

A identificação dos compostos é normalmente realizada por CG-EM através da análise do cromatograma de massas dos seguintes íons diagnósticos:  $m/z$  128 (para naftalenos), 142 (para metilnaftalenos), 156 (para dimetilnaftalenos), 170 (para trimetilnaftalenos) e 184 (para tetrametilnaftalenos).

A abundância relativa do naftaleno e dos seus alquidderivados no total de hidrocarbonetos aromáticos varia de acordo com o ambiente deposicional das rochas geradoras.

Alguns parâmetros indicadores de ambiente deposicional foram estudados anteriormente por alguns autores, e observaram a abundância relativa do isômero 1,6-dimetilnaftaleno (1,6-DMN) em amostras de origem terrestre por RADKE *et al.* (1990 e 1994) e VAN AARSEN *et al.* (1992). O 1,2,7-trimetilnaftaleno (1,2,7-TMN) foi observado em amostras de matéria orgânica terrestre por ROLAND *et al.* (1984). E RADKE *et al.* (1990) sugere que este mesmo composto indica a origem de plantas superiores, fundamentalmente as angiospermas, sendo possível a estimativa sobre a idade.

ALEXANDER *et al.*(1993) e RADKE *et al.*(1994) consideraram os tetrametilnaftalenos (TeMN) como indicadores de matéria orgânica terrestre.

Parâmetros indicadores de evolução térmica também foram estudados por alguns autores. Segundo RADKE *et al.*(1982b), razões de metilnaftaleno e etilnaftaleno (RMN e REN) são indicadores de evolução térmica.

O incremento da evolução térmica leva ao enriquecimento do isômero termicamente mais estável que corresponde com a posição  $\beta$ , que ocorre quando o radical estiver em carbono na horizontal (RADKE *et al.*, 1990 e 1994).

A partir dos MNs, DMNs, TMNs e TeMNs foram desenvolvidas razões (os mais estáveis no numerador e os menos estáveis no denominador) que fornecem informações a respeito da evolução térmica do petróleo.

Tem-se as seguintes razões entre os metilnaftalenos (RMN) e etilnaftalenos (REN) segundo RADKE *et al.* (1982b):

$$RMN = 2MN/1MN$$

$$REN = 2EN/1EN$$

ALEXANDER *et al.* (1985) e RADKE *et al.* (1982b) estabeleceram também razões referentes aos dimetilnaftalenos (RDMN):

$$RDMN1 = (2,6DMN + 2,7DMN) / 1,5DMN$$

$$RDMN2 = 2,7/1,8DMN$$

$$RDMN3 = 2,6/1,8DMN$$

$$RDMN4 = 1,7/1,8DMN$$

$$RDMN5 = 1,6/1,8DMN$$

Tem-se ainda, segundo ALEXANDER *et al.* (1985) razões envolvendo trimetilnaftalenos:

$$RTMN = 2,3,6 TMN / (1,4,6 TMN + 1,3,5 TMN)$$

### 1.3.2 Fenantreno e alquilfenantrenos

O fenantreno (Figura 3) é um hidrocarboneto aromático constituído de três anéis benzênicos condensados, e os alquilfenantrenos considerados no presente trabalho são os com um grupo metila.

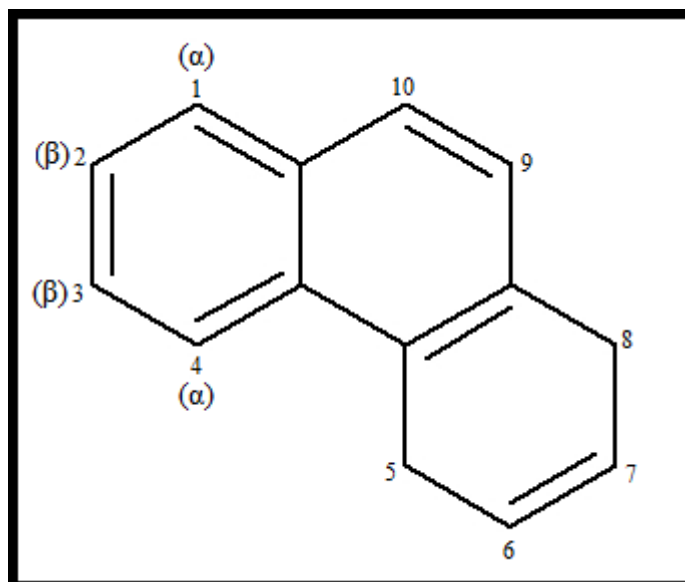


Figura 3: Estrutura do fenantreno com a numeração de carbonos e indicação das posições  $\alpha$  e  $\beta$ .

A identificação dos compostos é normalmente realizada por CG-EM através da análise do cromatograma de massas dos seguintes íons diagnósticos:  $m/z$  178 (para fenantrenos) e 192 (para metilfenantrenos).

Podem ser encontrados em petróleo e em matéria orgânica sedimentar, e derivam de esteróides e triterpenóides (MAIR, 1964; GREINER et al., 1976).

A ocorrência dos alquilfenantrenos geralmente tem sido atribuída a matéria orgânica terrestre, atuando como um indicador de ambiente deposicional (BUDZINSKI et al., 1995).

De acordo com amostras contendo matéria orgânica do tipo I e II, a distribuição dos metilfenantrenos apresenta-se dependente da origem. Onde as amostras de origem marinhas apresentam maior abundância de 9-MF (posição  $\alpha$ ) e menor de 3-MF e 2-MF (posição  $\beta$ ). Enquanto que quantidades de 1-MF (posição  $\alpha$ ) e 2-MF (posição  $\beta$ ) estão associadas a material de origem terrestre (BUDZINSKI et al., 1995).

Os isômeros 2,6- e 2,7-DMFs, por exemplo, inferem maior estabilidade e podem ser encontrados em maiores proporções em amostra de origem terrestre. Óleos marinhos e extratos de rocha geradora apresentam pouco desses compostos quando comparados com óleos de origem terrestre (BUDZINSKI et al., 1993).

Os isômeros dos trimetilfenantrenos: 1,3,9-, 1,6,9-, 1,7,9-(+1,3,8-) e 1,2,9- TMF, são muito abundantes em óleos de origem marinha, e os isômeros: 1,2,7-, 1,2,6-, 1,2,8- TMF, encontram-se em abundância em óleos com matéria orgânica de origem terrestre

(BUDZINSKI et al., 1995).

Os derivados alquilados dos fenantrenos são úteis também para parâmetros de evolução térmica (RADKE et al., 1982a, 1982b).

Amostras de óleo pouco evoluídas termicamente possuem 9-MF e 1-MF em maior abundância, sendo o isômero 9-MF o hidrocarboneto predominante. Ao decorrer do acréscimo da evolução térmica, 2-MF e 3-MF são enriquecidos, devido a maior estabilidade térmica do isômero “β” sobre a menor estabilidade térmica do isômero “α” (RADKE, et al., 1986; BUDZINSKI et al., 1993).

Com base nestas informações foram propostas várias razões de evolução térmica como: razão de metilfenantreno (RMF), índice de metil fenantreno 1 (IMF 1) e índice de metil fenantreno 2 (IMF 2) de acordo com RADKE et al. (1982a) e RADKE & WELTE (1983).

Sendo as seguintes razões relacionadas:

$$RMF = 2MF/1MF$$

$$IMF1 = 1,5(2MF+3MF)/(F+1MF+9MF)$$

$$IMF2 = 1,89(2MF+3MF)/F+1,26(1MF+9MF)$$

### 1.3.3 Benzotiofeno e alquilderivados

O benzotiofeno (Figura 4) é um hidrocarboneto aromático constituído de um anel benzênico fundido a um anel de tiofeno (composto formado por um anel aromático heterocíclico de cinco membros: quatro carbonos e um enxofre), e os alquilderivados considerados no presente trabalho são os dibenzotiofenos com um, dois e três grupos metilas.

A identificação dos compostos foi realizada por CG-EM através da análise do cromatograma de massas dos seguintes íons diagnósticos:  $m/z$  198 (para metildibenzotiofenos) 212 (para dimetildibenzotiofenos) e 226 (para trimetildibenzotiofenos).

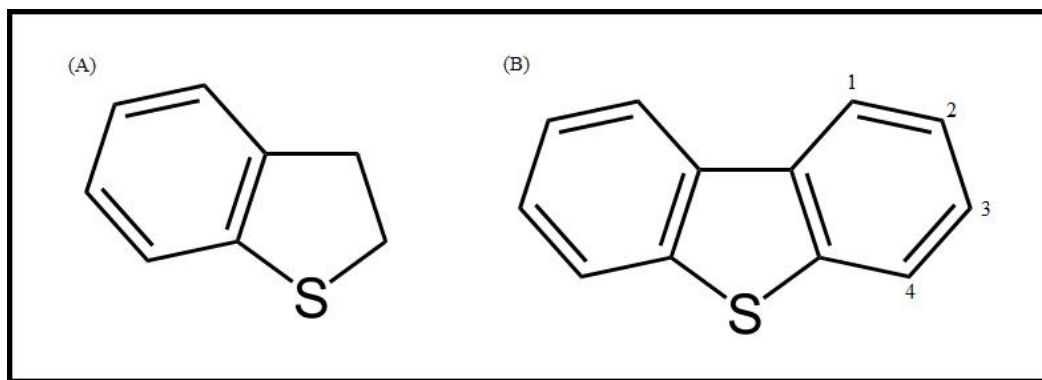


Figura 4: Estrutura do (A) benzotiofeno e (B) dibenzotiofeno com a numeração de carbonos.

Apesar da pouca informação quanto a sua formação, a distribuição destes hidrocarbonetos é empregada como indicador da evolução térmica da rocha geradora de petróleo e do ambiente deposicional (HUGHES, 1984).

O grau de alquilação dos DBT cresce com o aumento da salinidade do ambiente deposicional. Assim, as concentrações de dimetildibenzotiofenos e trimetildibenzotiofenos são menores em relação à concentração total de dibenzotiofenos para óleos gerados em um ambiente deposicional lacustre de água doce (HECKMANN, 2008).

RADKE et al. (1982a, b) relataram que a abundância de dibenzotiofeno (DBT) e de 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) -hidrocarbonetos aromáticos tricíclicos mais abundantes presentes na matéria orgânica de origem terrestre- demonstraram a ausência dos benzotiofenos (BTs) em matéria orgânica terrestre.

Dentre as razões estabelecidas temos (RADKE et al., 1986; RADKE, 1988):

$$\text{RMD} = 4\text{MDBT}/\text{F}$$

$$\text{RMDBT4-1} = 4\text{MDBT}/1\text{MDBT}$$

$$\text{RDMDBT2,4/1,4} = 2,4\text{DMDBT}/1,4\text{DMDBT}$$

$$\text{RDMDBT4,6/1,4} = 4,6\text{DMDBT}/1,4\text{DMDBT}$$

$$\text{RTMDBT (Pico 3/5)} = \text{TMDBT Pico3}/\text{TMDBT Pico5}$$

#### 1.4 Biomarcadores

Os biomarcadores ou "fósseis químicos" (termo introduzido por Englinton & Calvin, 1967), são utilizados na geoquímica para descrever os compostos orgânicos encontrados em rochas e óleos derivados da matéria orgânica depositada em sedimentos (MELLO, 2007).

Os biomarcadores são compostos orgânicos cuja estrutura pode ser relacionada a constituintes de organismos vivos. As transformações no esqueleto carbônico provenientes da deposição e soterramento devem ser mínimas, e limitada apenas a mudanças estereoquímicas, possibilitando relações precisas entre o precursor e o produto. A partir desse princípio, informações sobre a biodegradação, a origem e o estágio de evolução térmica de óleos podem ser obtidas pela presença, distribuição e abundância dos biomarcadores (PHILP, 1985).

Algumas características devem ser satisfeitas para se considerar um composto orgânico como biomarcador: ter estruturas compostas por subunidades, indicando que seus precursores eram organismos vivos; O composto precursor deve estar em abundância; As principais características estruturais devem ser quimicamente estáveis durante a sedimentação e soterramento (HECKMANN, 2008).

O número de biomarcadores descobertos e utilizados aumentou nos últimos anos segundo Peters & Moldowan (1995), isso ocorreu devido aos avanços das técnicas analíticas, com destaque a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). Cada composto separado no cromatógrafo possui um espectro de massas característico (MELLO 2008).

Os espectros de massas são utilizados na identificação dos compostos orgânicos porque esses possuem fragmentações típicas. Dessa forma é possível monitorar seletivamente os compostos, sendo obtidos perfis de distribuição para o íon de uma determinada razão massa/carga ( $m/z$ ), os chamados cromatogramas (MELLO 2008).

#### 1.4.1 Biomarcadores na fração de Hidrocarbonetos Saturados

Podem-se ter diversos tipos de biomarcadores na fração de hidrocarbonetos saturados de uma amostra de óleo, o que dependerá do tipo de petróleo analisado.

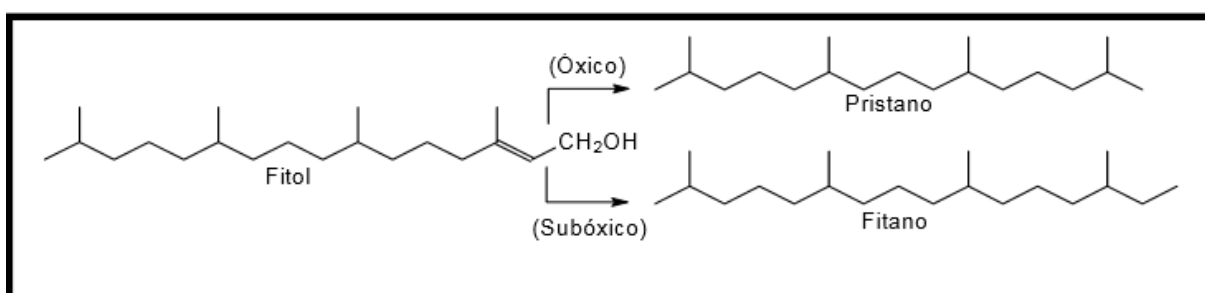
##### 1.4.1.1 Alcanos Lineares e Isoprenóides

Alcanos lineares, também chamados de n-alcanos, são hidrocarbonetos acíclicos dispostos em cadeias lineares. Apresentam fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$  e podem ser utilizados para a avaliação da origem do óleo. O íon diagnóstico dessa classe de biomarcadores é o íon  $m/z$  85 (TEIXEIRA, 2012)



Amostras onde os n-alcenos de alta massa molecular (maior que  $nC_{22}$ ) predominam apresentam contribuição de plantas terrestres, e em amostras de origem marinha predominam n-alcenos de baixa massa molecular (menor que  $nC_{22}$ ) (TISSOT e WELTE, 1984).

Isoprenóides são hidrocarbonetos ramificados, com estrutura molecular comum derivada do isopreno (Figura 5). Os Isoprenóides mais estudados são Pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e Fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano), para identificar as condições de deposição da matéria orgânica, e podem ser identificados através do cromatograma do íon  $m/z$  85, eluindo após o  $C_{17}$  e o  $C_{18}$ , respectivamente (TEIXEIRA, 2012).



*Figura 5: Esquema de decomposição da clorofila gerando pristano e fitano nos diferentes ambientes (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).*

A relação Pristano/Fitano pode inferir a cerca do ambiente redox durante os estágios de decomposição da clorofila. Assim, altos valores dessa razão podem indicar um ambiente terrestre oxidante, já em baixos valores, podem indicar um ambiente marinho redutor (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

#### 1.4.1.2 Terpanos

Terpanos são hidrocarbonetos cíclicos saturados, que derivam de organismos procariontes (OURISSON et al., 1979). Podem ser divididos em três grupos: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (Figura 6).

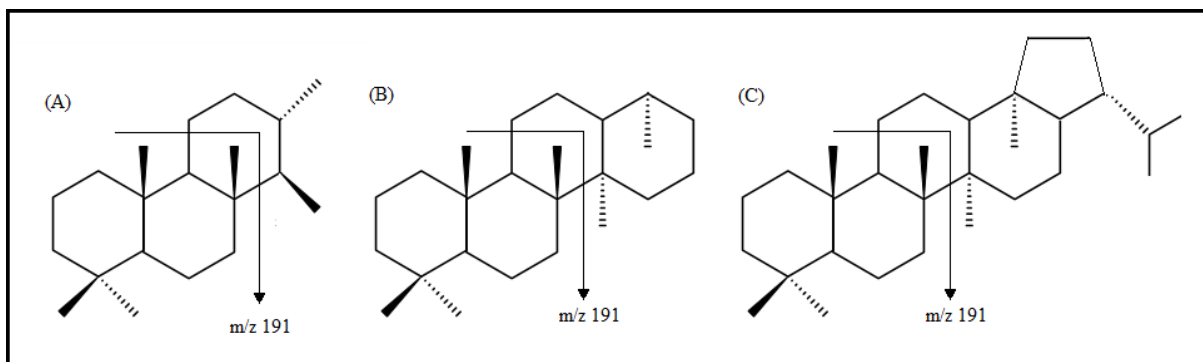


Figura 6: Estruturas do (A) terpano tricíclico, (B) terpano tetracíclico e (C) terpano pentacíclico (hopanóide), com a indicação do íon diagnóstico para o CG-EM (adaptado; AQUINO NETO et al., 1982; PETERS E MOLDOWAN, 1993; PETERS et al., 2005a).

Os tricíclicos apresentam uma série homóloga com carbonos variando de  $C_{19}$  a  $C_{54}$  (DE GRANDE et al., 1993).

Os tetracíclicos variam de  $C_{24}$  a  $C_{27}$ , e são possíveis derivados da degradação de terpanos pentacíclicos, principalmente hopanos (PHILP e GILBERT, 1986).

Os pentacíclicos possuem uma estrutura composta por diversos centros quirais que atribuem a esses compostos uma grande capacidade de formar derivados com diferentes configurações estereoquímicas (PETERS et al., 2005a).

Os terpanos pentacíclicos podem ser classificados em hopanóides e não hopanóides. Hopanos derivam principalmente do bacteriohopanotetrol, que é encontrado em membranas de organismos procariontes, e apresentam uma cadeia lateral localizada no carbono 21 que pode conter até 8 carbonos. De acordo com essa cadeia lateral podem ser formados hopanos, norhopanos e homopanos (OURISSON et al., 1979).

A análise dos terpanos por CG-EM é realizada pelo monitoramento do íon  $m/z$  191.

#### 1.4.2 Biomarcadores na fração de Hidrocarbonetos Aromáticos

Os biomarcadores aromáticos tem sido estudados como fonte de informações valiosas com relação a contribuição da matéria orgânica e por isso estão sendo utilizados para correlacionar óleo-óleo e óleo-rocha geradora, e também para avaliar o grau de evolução térmica (PETERS & MOLDOWAN, 1993; PETERS et al., 2005).

#### 1.4.2.1 Esteróides Aromáticos

Com o soterramento e a evolução térmica da matéria orgânica ocorre o processo de aromatização do anel C de hidrocarbonetos esteriodais, resultando nos esteróides monoaromáticos. A posterior formação dos esteróides triaromáticos ocorre com a aromatização dos anéis “A” e “B” de esteróides monoaromáticos no avanço dos estágios da catagênese e diagênese (MACKENZIE et al., 1981; MACKENZIE, 1984).

A aromatização dos esteróides monoaromáticos no anel C para os esteróides triaromáticos (Figura 7) envolve a perda do grupo metila no carbono 19 na função dos anéis A/B (MACKENZIE, 1984).

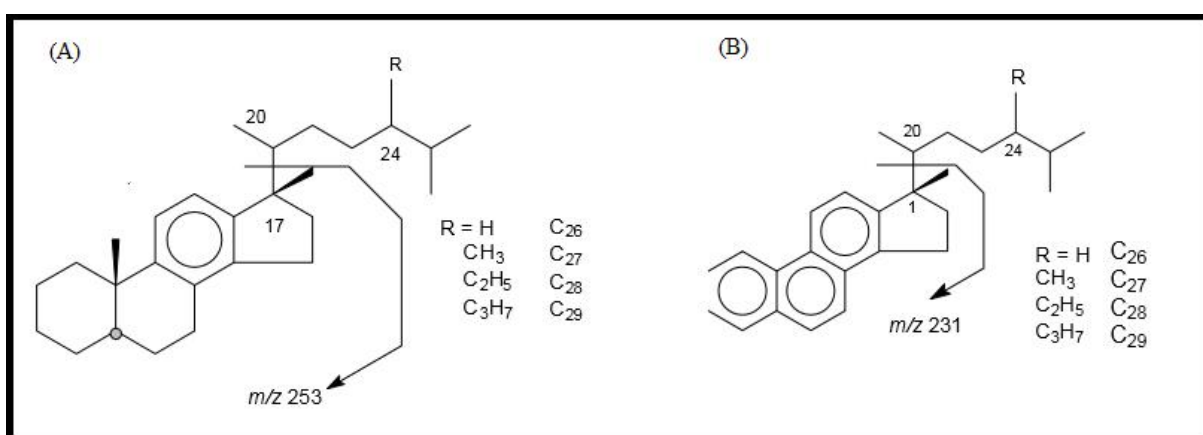


Figura 7: Estrutura dos (A) Esteróides monoaromáticos e (B) Esteróides triaromáticos.

Os esteróides monoaromáticos são considerados mais específicos que os esteranos com relação aos precursores, assim considera-se os esteróides monoaromáticos melhores para avaliação de ambiente deposicional. Os esteróides monoaromáticos são ainda mais resistentes a biodegradação e menos influenciados pelas variações de fácies orgânica (RIOLO et al., 1985; MOLDOWAN & FAGO, 1986; HUANG et al., 2004).

A análise de esteróides monoaromáticos por CG-EM é realizada pelo monitoramento do íon  $m/z$  253, porém o mesmo não foi encontrado nas amostras de óleo do presente trabalho.

Os esteróides triaromáticos contribuem para a distinção de petróleos de origem lacustre, devido a sua baixa concentração, e de origem marinha, sendo maior a ocorrência nesse último (FAN et al., 1990). A análise de esteróides triaromáticos por CG-EM é realizada

pelo monitoramento do íon  $m/z$  231.

Os esteróides triaromáticos  $C_{26}$ ,  $C_{27}$  e  $C_{28}$  são originados a partir dos esteróides monoaromáticos. Razões entre esses esteróides triaromáticos  $C_{26}/(C_{26}+C_{27}+C_{28})$ ,  $C_{27}/(C_{26}+C_{27}+C_{28})$  e  $C_{28}/(C_{26}+C_{27}+C_{28})$  são indicadores de fonte, porém são suscetíveis a evolução térmica (HECMANN, 2008).

Durante a evolução térmica ocorre a conversão dos esteróides triaromáticos de cadeia longa (TA II) a esteróides triaromáticos de cadeia curta (TA I), que pode oferecer um bom parâmetro de maturidade a partir da razão:  $TA(I)/TA(I+II)$ . Sendo  $TA(I)$  = Soma de  $C_{20}$ - $C_{21}$  e  $TA(II)$  = Soma de  $C_{26}$ ,  $C_{27}$  e  $C_{28}$ , isômeros 20S e 20R (HECMANN, 2008).

## 1.5 Parâmetros de Avaliação Geoquímica do Petróleo

### 1.5.1 Avaliação do Nível de Biodegradação

O nível de biodegradação do petróleo pode ser definido como o conjunto de alterações que este sofre por ação de micro-organismos aeróbicos e/ou anaeróbicos presentes no reservatório. Essa degradação de compostos orgânicos ocorre de forma seletiva, ou seja, algumas classes de compostos são mais susceptíveis à degradação do que outras (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Uma importante ferramenta nessa avaliação é a análise de óleos totais, também conhecido como whole-oil. A análise é realizada por Cromatografia gasosa de alta resolução com detecção por ionização em chama (CG-DIC). Os cromatogramas obtidos fornecem informações sobre a presença de alcanos lineares e isoprenóides, que são os primeiros compostos a serem degradados.

As bactérias biodegradam na seguinte ordem: n-alcanos, isoprenóides, esteranos, hopanos, diasteranos e aromáticos. Devido a diferentes resistências a biodegradação, a comparação entre as quantidades relativas de determinadas classes de compostos é utilizada para avaliar a extensão do fenômeno no óleo através de uma escala (PETERS e MOLDOWAN, 1991; Figura 8).

Outra maneira de avaliar o nível de biodegradação através do cromatograma de óleos totais é pela elevação da linha de base (Mistura Complexa Não-Resolvida – MCNR), que ocorre pela presença de compostos de maior massa molecular não resolvidos

cromatograficamente e é característico de óleos biodegradados (TEIXEIRA, 2012).

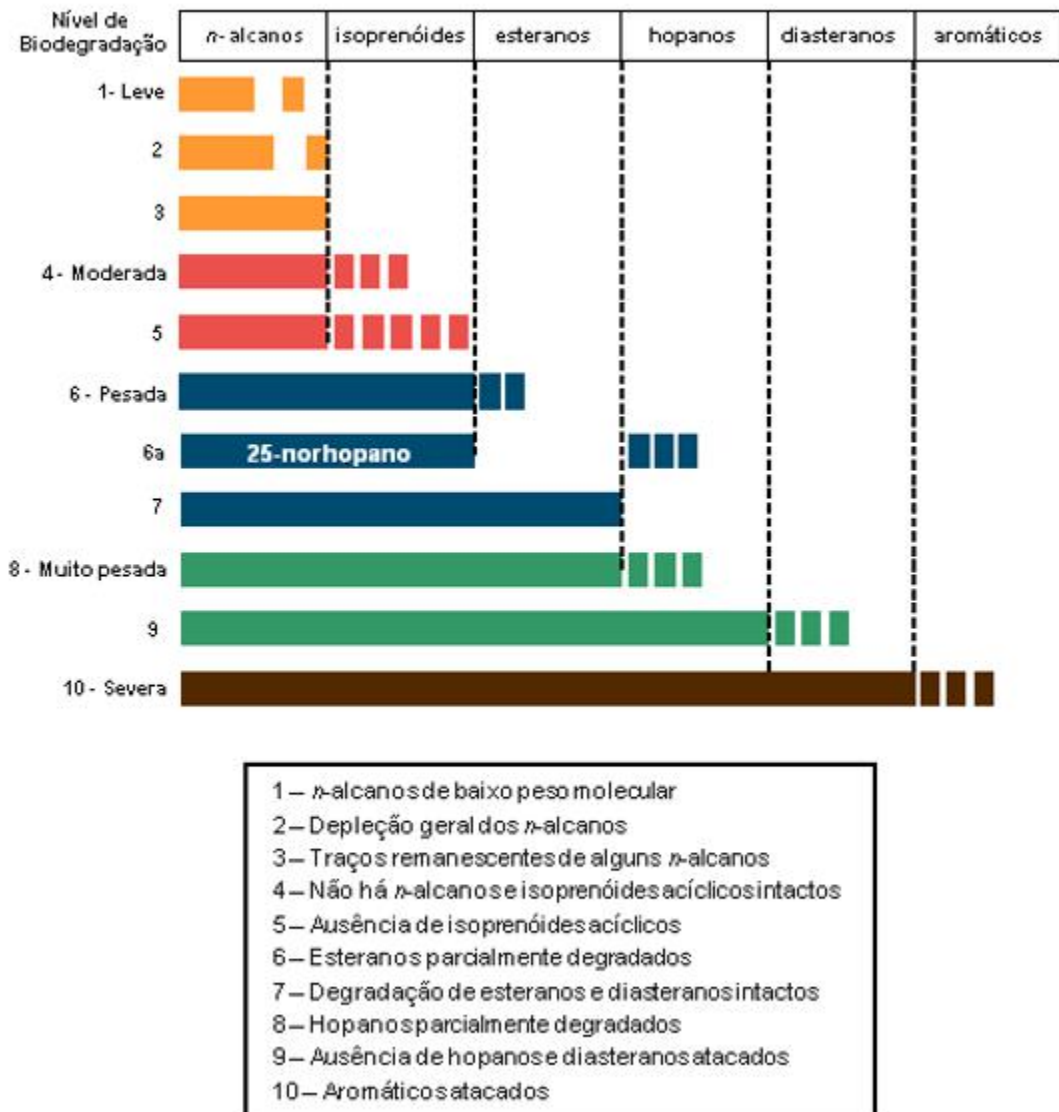


Figura 8: Escala do nível de biodegradação (adaptado; PETERS e MOLDOWAN, 1991)

### 1.5.2 Avaliação de Origem

O principal precursor dos isoprenóides pristano (C19) e fitano (C20) é o fitol, presente na clorofila a. Em condições redutoras, o fitol é convertido a pristano, e em condições oxidantes, o fitol é convertido a fitano (BROOKS et al, 1969; POWEL e MCKIRDY, 1973). Dessa forma, a razão entre pristano e fitano permite avaliar o nível de oxigenação de

diferentes ambientes deposicionais em óxico e anóxico. Valores maiores que 3,0 indicam condições óxicas enquanto valores menores que 0,8 indicam condições anóxicas (PETERS et al, 2005).

A relação da distribuição entre n-alcanos pares e n-alcanos ímpares fornece um parâmetro para caracterizar diferentes fontes de contribuição para óleos, conhecido como Índice Preferencial de Carbono (IPC). Assim, é possível distinguir óleos marinhos carbonáticos, IPC menor que 1, de óleos não marinhos, IPC maior que 1 (MOLDOWAN et al, 1985).

$$IPC = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})]}{[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32})]} \right\}$$

Esta análise é possível através do whole oil das amostras de óleo.

As distribuições de biomarcadores podem distinguir rochas geradoras depositadas em diferentes ambientes. E para essa avaliação são utilizados alguns parâmetros derivados de biomarcadores (TEIXEIRA, 2012).

O composto Tm (17 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano) é menos estável termicamente que o composto Ts (18 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopano) e de acordo com alguns estudos uma razão entre eles traz informações sobre evolução térmica. Mas estudos posteriores apresentaram também uma relação dessa razão com condições diagenéticas (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980; WAPLES e MACHIARA, 1991).

Esses estudos mostraram que os valores da razão Ts/Tm são menores em ambientes hipersalinos e maiores em ambientes carbonáticos (TEIXEIRA, 2012).

As razões H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> e H<sub>34</sub>/H<sub>35</sub> podem ser utilizadas a fim de avaliar a origem de óleos. Isso porque a maioria dos óleos oriundos de rocha marinha carbonática tem valores menores que 0,8 da razão H<sub>34</sub>/H<sub>35</sub> combinados com valores menores que 0,6 da razão H<sub>29</sub>/H<sub>30</sub> (PETERS et al., 2005b).

O uso das razões entre os esteróides triaromáticos C<sub>26</sub>/(C<sub>26</sub>+C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>), C<sub>27</sub>/(C<sub>26</sub>+C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>) e C<sub>28</sub>/(C<sub>26</sub>+C<sub>27</sub>+C<sub>28</sub>) também são utilizados como indicadores de fonte. Se os esteróides triaromáticos aparecem em baixa concentração tem-se origem lacustre, e origem marinha, se aparecem em maior concentração (HECKMANN, 2008).

RADKE et al. (1982a, b) relataram que a abundância de 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) é um indicativo de matéria orgânica de origem terrestre, assim valores altos para a razão RDM representam esse indicativo.

### 1.5.3 Avaliação de Evolução Térmica

O avanço das reações resultantes do aumento da temperatura que convertem a matéria orgânica sedimentar em petróleo é descrito pela evolução térmica. A matéria orgânica pode ser classificada como imatura, matura ou senil de acordo com sua posição em relação à janela de geração de óleo (TISSOT e WELTE, 1984; PETERS et al., 2005a).

A matéria orgânica submetida a diagênese, sem um efeito pronunciado de temperatura, e sofrida transformações biológicas e físico-químicas, é considerada imatura. A matéria orgânica que é submetida a catagênese é considerada matura. A matéria orgânica submetida a metagênese é considerada sobrematura ou senil (PETERS et al., 2005a).

As razões  $Pr/n-C_{17}$  e  $Fit/n-C_{18}$ , obtidas através da análise de óleos totais, indicam a maturidade de óleos. Ambas as razões diminuem com o aumento da evolução térmica. Porém, são afetadas pela biodegradação, só sendo válidas para avaliação de óleos não biodegradados (PETERS et al., 2005b).

Parâmetros de evolução térmica são obtidos a partir de biomarcadores, pois esses respondem de diferentes formas a variados intervalos de evolução.

Os moretanos ( $M_{30}$  ou  $17\beta(H),21\beta(H)$ -hopanos) são termicamente menos estáveis que os hopanos ( $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -hopanos). Dessa forma, com o aumento da evolução térmica, a abundância dos moretanos diminui em relação aos seus respectivos hopanos (WAPLES e MACHIARA, 1991; PETERS et al., 2005b).

Com a evolução térmica, a razão  $M_{30}/H_{30}$  decresce de aproximadamente 0,8, em betumes imaturos, para valores menores que 0,15, em rochas maduras e óleos (MACKENZIE et al., 1980; SEIFERT e MOLDOWAN, 1980).

A razão entre a configuração 22S e a mistura de diastereoisômeros 22R e 22S pode ser calculada para homopanos com o objetivo de avaliar a evolução térmica. Isto é possível pois a configuração 22R possui menor estabilidade térmica quando comparada a configuração 22S, e é convertida gradualmente a uma mistura de diastereoisômeros 22R e 22S.

Os homólogos  $C_{31}$  e  $C_{32}$  são os mais utilizados, visto que os homólogos  $C_{33}$ ,  $C_{34}$  e  $C_{35}$  podem apresentar coeluição de picos (PETERS et al., 2005b).

A razão  $22S/(22S+22R)$  aumenta de zero a 0,60 durante o processo de evolução térmica. O valor de equilíbrio se encontra entre 0,57 e 0,62, indicando o pico de geração de óleo (PETERS et al., 2005b).

A partir dos alquilnaftalenos foram desenvolvidas razões (os mais estáveis no numerador e os menos estáveis no denominador) que fornecem informações a respeito da evolução térmica do petróleo, como RMN, RDMN e RTMN.

Devido a maior estabilidade térmica do isômero “ $\beta$ ” sobre a menor estabilidade térmica do isômero “ $\alpha$ ”, obtemos também como indicativo de evolução térmica as razões IMF e %Ro<sub>Eq</sub>. Esta última se baseia em multiplicar a razão IMF por 0,6 e somar 0,4, a fim de encontrar a porcentagem da reflectância de vitrinite equivalente (% Ro<sub>Eq</sub>), visto que o pico da janela de geração de óleo possui % Ro<sub>Eq</sub> de 0,6-0,7.

Razões entre metildibenzotiofenos também são utilizadas, visto que alguns compostos são mais estáveis termicamente que outros. Dessas podemos citar: RMD, RMDBT 4/1, RMDBT 2,4/1,4 e RMDBT 4,6/1,4.

## 1.6 Objetivos

O principal objetivo desse estudo é a avaliação geoquímica de quatro amostras de óleo da Sonda Campeche, no Golfo do México, integrando informações provenientes de trabalhos anteriores com a análise da fração de hidrocarbonetos aromáticos a fim de obter um melhor entendimento do sistema petrolífero.

O trabalho também apresenta como objetivos específicos:

- Analisar as frações de hidrocarbonetos saturados de dissertação de TEIXEIRA (2012), reafirmando os resultados obtidos para algumas razões utilizadas;
- Analisar as frações de hidrocarbonetos aromáticos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas por monitoramento seletivo de íons (CG-EM/MSI);
- Relacionar todos os dados obtidos a partir de razões, avaliando parâmetros de origem e evolução térmica;



## 2 ÁREA DE ESTUDO

### 2.1 Aspectos gerais

O Golfo do México (Figura 9) é o maior golfo do mundo e apresenta uma superfície de aproximadamente 1.550.000 km<sup>2</sup>. Cerca de 38% do Golfo são zonas litorâneas e entremarés, de 22 a 20% são as áreas da plataforma continental e a zona de talude, e os 20% restantes correspondem as regiões abissais com lâminas d'água superiores a 3.000m (GORE, 1992; PEDROSO, 2009).



Figura 9: Mapa do Golfo do México (Google, 2017).

Nele existem grandes reservas petrolíferas, em particular na área do Complexo de Cantarell. Este complexo possui área de 162 km<sup>2</sup> de acordo com o SIE (Sistema de Información Energética), que se resume a reservatórios carbonáticos, do Cretáceo Superior, localizados a aproximadamente 80 km da costa da Península de Iucatã, na Baía de Campeche, no México (LIMA, 2013).

O complexo de Cantarell é composto pelos campos: Akal, Nohoch, Chac, Kutz, Ixtoc e Sihil. O óleo do Cantarell é classificado como pesado, com enxofre em sua composição, e com grau API de 19-22°.

A zona produtora é constituída de diferentes formações geológicas, altamente fraturadas e com grandes espaços gerados pela dissolução, promovendo uma grande capacidade de produção (LIMA, 2013).

A partir de 1997 a produção do campo aumentou para valores próximos a 1,6 milhões de barris por dia, e ao longo dos anos essa produção sofreu um declínio. Em 2009 a produção alcançou 772 mil barris por dia, e em 2011 chegou a 449 mil barris por dia. A Pemex (Petróleos Mexicanos – empresa estatal mexicana responsável pela pesquisa e desenvolvimento do complexo de Cantarell) estima que até 2017 a produção se estabilize em 400 mil barris por dia. Em 2012, a produção média do mês de novembro foi de aproximadamente 390 mil barris diários. Tais quedas afetaram drasticamente a economia mexicana (LIMA, 2013; OFFSHORE-TECHNOLOGY, 2012; SIE, 2012).

Recentemente o complexo de Ku-Maloob-Zaap assumiu o lugar de maior produtor do México, com produção de aproximadamente 867 mil barris por dia. Este é também localizado na Baía de Campeche (SIE, 2012).

Esse trabalho se concentra nos blocos Akal (complexo de Cantarell), Ku e Zaap (complexo de Ku-Maloob-Zaap) (Figura 10).

A região do Golfo do México é caracterizada pelo fenômeno das exsudações de hidrocarbonetos. Atividades mexicanas de exploração *offshore* no Golfo do México se iniciaram a partir do relato de exsudações de óleo por um pescador, chamado Rudesindo Cantarell, em 1976 (TEIXEIRA, 2012; LIMA, 2013).

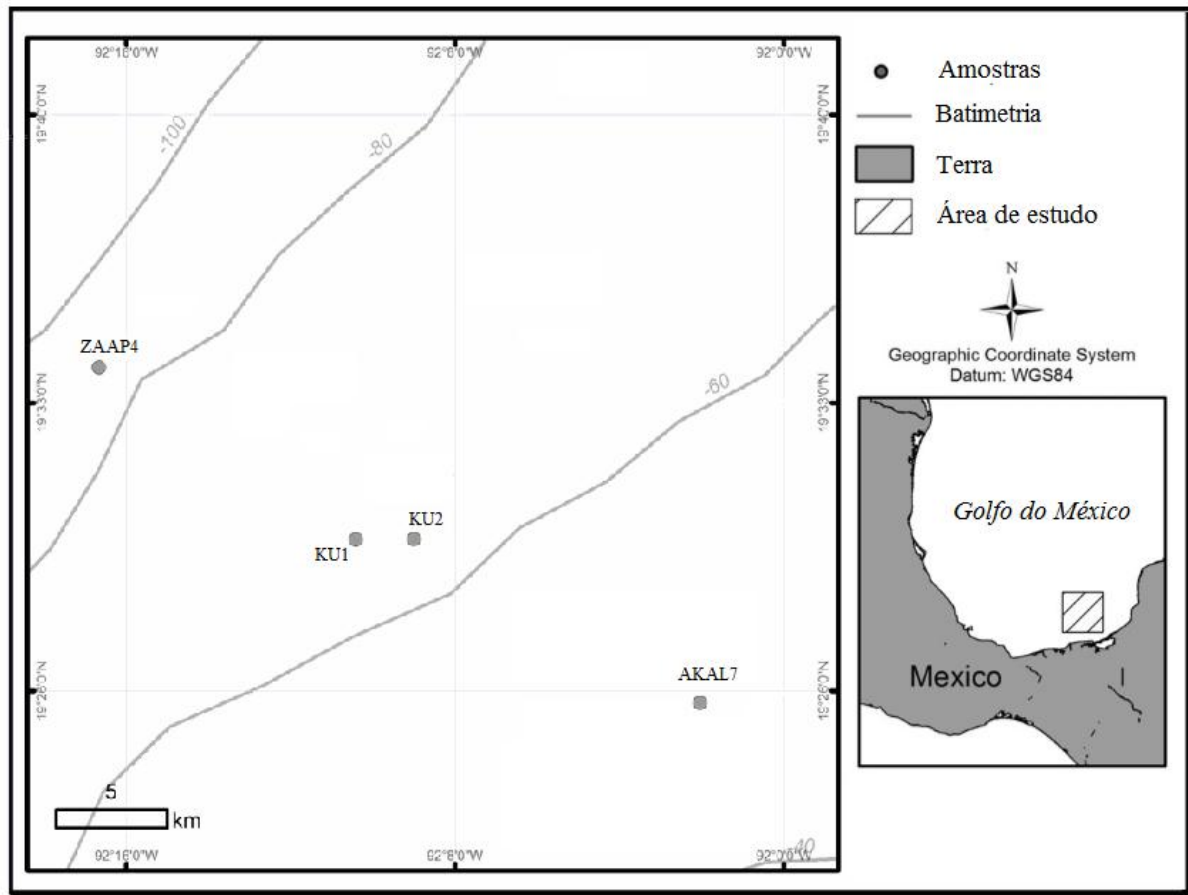


Figura 10: Mapa do Golfo do México identificando a localização das amostras (adaptado TEXEIRA, 2014)

## 2.2 Sistema Petrolífero

O hidrocarboneto formado depende da constituição da matéria orgânica e do processo térmico que atua sobre ela. Após a sua formação na rocha geradora ocorre a migração para outra rocha, chamada rocha reservatório, esse processo é designado migração primária.

A seguir, ocorre a migração secundária, que é o percurso ao longo de uma rocha porosa e permeável até que o petróleo seja interceptado e contido em armadilhas ou trapas.

Trapas podem ser estruturais e/ou estratigráficas. Dentre as estruturais estão as dobras e falhas, que são respostas das rochas aos esforços e deformações. As estratigráficas são determinadas por interações de fenômenos de caráter paleogeográfico e sedimentológico, como a variação de permeabilidade. Pode-se ter ainda trapas tanto estruturais quanto estratigráficas, sendo classificadas como combinadas ou mistas (LIMA, 2013).

Nas regiões da Baía de Campeche, especificamente, as trapas geralmente apresentam distribuição em superfície de 10 a 50 km<sup>2</sup> e espessura variando entre 200 a mais de 1300 m (SANTIAGO e BARO, 1992). Trapas estruturais ou a combinação de trapas estruturais e estratigráficas podem ser esperadas em grande parte do sul do Golfo do México (EWING e LOPEZ, 1991).

Se não houver essa contenção o petróleo irá continuar em busca de zonas de menor pressão, podendo se perder através de exsudações, oxidação e degradação bacteriana na superfície.

A próxima etapa do processo é a acumulação do petróleo em uma rocha reservatório. Para uma rocha ser capaz de armazenar o óleo são necessárias duas características: ser porosa e permeável. Algumas rochas podem não ser permeáveis, mas se apresentarem fraturas em sua estrutura são consideradas reservatórios, como por exemplo, os folhelhos.

As rochas reservatório são divididas em dois grupos, carbonáticas e siliciclásticas.

Reservatórios classificados como carbonáticos tem origem em carbonatos que sofreram processos biológicos e bioquímicos. Variam de fósseis de carapaças e esqueletos calcários de organismos vivos até a precipitação química. Esses organismos vivos que se depositam podem ser oriundos de recifes de corais, conchas de moluscos, algas calcárias, equinodermas, briozoários, foraminíferos e protozoários. A precipitação química ocorre quando o carbonato dissolvido em água se cristaliza (LIMA, 2013).

Reservatórios classificados como siliciclásticos são formados predominantemente por arenitos, incluindo o quartzo e outros minerais, modificados ou não.

Além disso, é necessário também a atuação da rocha selante. Esta é uma rocha que possui baixa permeabilidade localizada acima da rocha reservatório atuando como uma barreira ao óleo.

A identificação dos sistemas petrolíferos é realizada através da geoquímica orgânica, que correlaciona rochas geradoras com acumulações de petróleo, mapeia fácies orgânicas, e identifica e analisa indícios de óleo e gás (ARAÚJO, 2007).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostras

Foram selecionadas e analisadas 4 amostras de óleo de subsuperfície de plataformas da Baía de Campeche, no Golfo do México. Os códigos das amostras estão listados na tabela 1.

*Tabela 1: Dados dos campos de origem, nome das amostras no trabalho atual e em TEIXEIRA (2012), e profundidade do reservatório em metros.*

COMPLEXO	CAMPO	NOME DA AMOSTRA	TEIXEIRA, 2012	PROFUNDIDADE (m)
Ku-Maloob-Zaap	Ku	KU1	KMZ1	2550
Ku-Maloob-Zaap	Ku	KU2	KMZ2	2550
Ku-Maloob-Zaap	Zaap	ZAAP4	KMZ4	2941
Akal	Akal	AKAL7	CAN2	2492

#### 3.2 Materiais e Reagentes

A vidraria utilizada nos procedimentos foi previamente lavada com Extran® (Merck), e seca em estufa a aproximadamente 105°, com exceção do material volumétrico, que foi seco em temperatura ambiente.

Os solventes (TediaBrazil) utilizados nas análises apresentavam grau cromatográfico.

Os materiais utilizados para execução da coluna de cromatografia líquida, o algodão e a sílica foram previamente purificados: o algodão e a sílica gel (Merck) foram tratados por extração em soxhlet com diclorometano por 48 horas, e a sílica gel (Merck) foi ativada em estufa a 120°C por 12 horas. Após resfriamento a sílica foi resfriada e armazenada em dessecador.

#### 3.3 Padrões Internos

Os padrões internos perdeuterados utilizados foram n-tetracosano-d50 (Cambridge Isotopes Laboratories, EUA) e n-pireno-d16 (Cambridge Isotopes Laboratories, EUA). Foram preparadas soluções desses padrões em n-hexano de 46 ng/μl de n-tetracosano-d50 e de 132

ng/ $\mu$ L de n-pireno-d16.

### 3.4 Fracionamento por Cromatografia Líquida

Aproximadamente, 100mg de óleo bruto foi pesado e acrescentou-se 500  $\mu$ L de padrão de hidrocarboneto saturado (tetracosano deuterado) e 500  $\mu$ L de padrão de hidrocarboneto aromático (pireno deuterado) preparados previamente.

A solução foi adicionada no topo da coluna cromatográfica de vidro contendo 2,5 mg de sílica gel ativada, onde a fração com hidrocarbonetos saturados foi eluída com 15 mL de hexano, a fração com hidrocarbonetos aromáticos foi eluída com 15 mL de hexano/diclorometano (8:2), e a fração com compostos polares foi eluída com 15 mL de diclorometano/metanol (9:1) (adaptado de TEIXEIRA, 2012; HECKMANN, 2008).

As frações foram concentradas em evaporador rotatório para análise por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-DIC e CG-EM) e por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de Massas.

No presente estudo foram analisadas as frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

O seguinte fluxograma resume as etapas seguidas para o fracionamento das amostras.

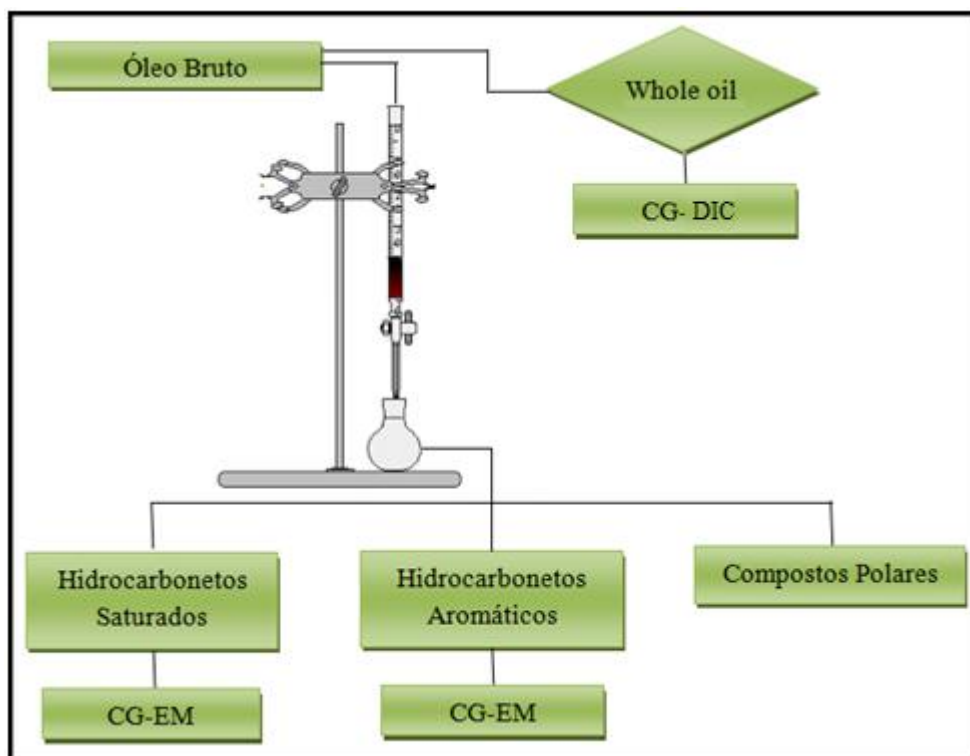


Figura 11: Fluxograma do procedimento analítico das amostras de óleo.

### 3.5 Análise de Óleos Totais (Whole oil)

Em aproximadamente 20 mg de óleo cru foram adicionados 500  $\mu\text{L}$  de diclorometano com padrão  $\text{C}_{24}\text{D}_{48}$  (tetracosano deuterado). As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa por detecção por ionização de chama (CG-DIC).

Foi utilizado o cromatógrafo a gás da Hewlett Packard, modelo 5890 série II, coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (J e W) de 30 metros de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 $\mu\text{m}$  de espessura de fase estacionária. As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura de 40°C a 310°C, com taxa de aquecimento de 2,5°C  $\text{min}^{-1}$ . A temperatura do injetor foi de 300°C e do detector foi de 325°C. Utilizou-se hidrogênio como gás carreador e injeção sem divisão de fluxo de 1 $\mu\text{L}$  de amostra (TEIXEIRA, 2012; HECKMANN, 2008).

### 3.6 Análise da fração Hidrocarbonetos Saturados

Foram injetados 1 $\mu\text{L}$  de cada uma das frações de hidrocarbonetos saturados em um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 5890 acoplado a um espectrômetro de massas

Agilent Technologies 5973, utilizando coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (J&W; 30 m x 0,25 mm d.i; d.f. = 0,25 mm). As condições utilizadas foram: temperatura de 40°C a 310°C, com taxa de aquecimento de 2,5°C min<sup>-1</sup>. A temperatura do injetor foi de 300°C e do detector foi de 325°C. Sendo utilizado hélio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo. As amostras foram analisadas por varredura total (SCAN) (TEIXEIRA, 2012; HECKMANN, 2008).

### **3.7 Análise da fração de Hidrocarbonetos Aromáticos**

Foram injetados 1µL de cada uma das frações de hidrocarbonetos aromáticos em um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 5890 acoplado a um espectrômetro de massas Agilent Technologies 5973, utilizando coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5 (J&W; 30 m x 0,25 mm d.i; d.f. = 0,25 mm). As condições utilizadas foram: temperatura do forno mantida a 40°C por 5min, programação de temperatura de 40 a 300°C, 4°C/min, mantendo em isoterma por 10 min, e temperatura do injetor a 290°C (HUANG et al., 2004), sendo utilizado hélio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo. As amostras foram analisadas por varredura total (SCAN) (TEIXEIRA, 2012; HECKMANN, 2008).

### **3.8 Identificação dos Compostos**

Os espectros de massa obtidos foram comparados a espectros de referência, de acordo com a ordem de eluição e do perfil de distribuição dos compostos obtidos da literatura (PHILP, 1985) com objetivo de identificar os compostos nos cromatogramas. A biblioteca *NIST Mass Spectral Library, Agilent Technologies, Revision 2005* também foi utilizada para fins de identificação.



## 4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 Caracterização por análise de óleos totais (whole oil)

A análise foi realizada por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC). Esta é a etapa inicial usada na caracterização por parâmetros geoquímicos, e permite visualizar o perfil cromatográfico dos óleos.

Através do whole oil é possível realizar uma avaliação prévia acerca do nível de biodegradação de um óleo. Isto é possível devido a observação da elevação da linha base (MCNR) e pela presença de compostos de baixo peso molecular.

Normalmente, identifica-se a série homóloga de n-alcenos e os isoprenóides pristano (Pr) e fitano (Fit).

As amostras analisadas tiveram um perfil semelhante. A figura 12 representa o cromatograma de óleos totais da amostra KU1. Os cromatogramas de todas as amostras se encontram no apêndice.

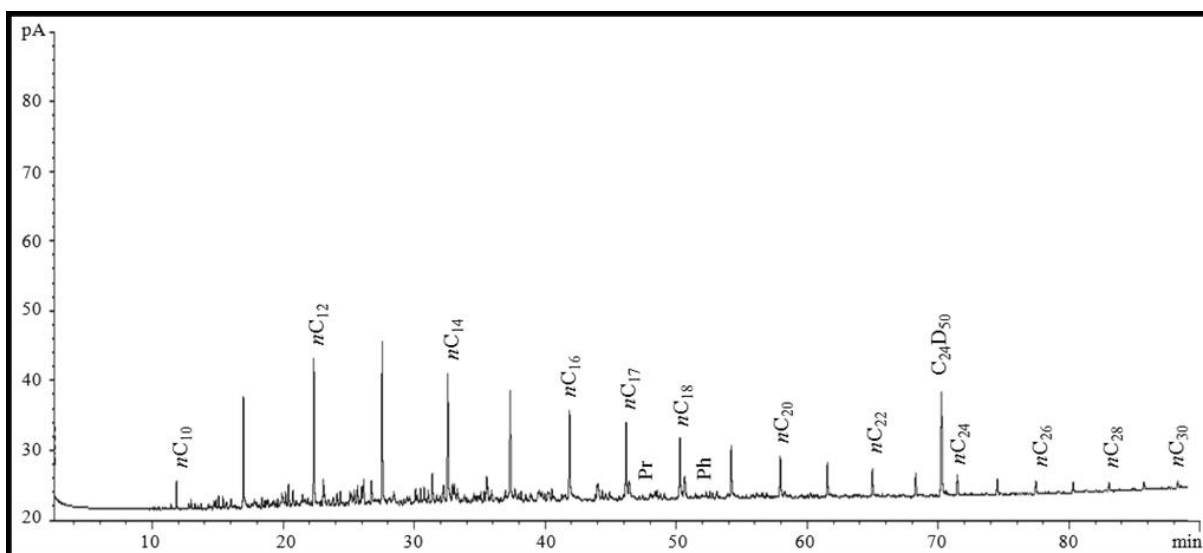


Figura 12: Cromatograma de óleos totais da amostra KU1 (Padrão interno:  $nC_{24}D$ ).

### 4.2 Caracterização da fração de hidrocarbonetos saturados

Esta análise foi realizada por cromatografia gasosa com acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Foi possível monitorar especificamente classes de biomarcadores de acordo

com seu íon diagnóstico. As classes estudadas foram os n-alcenos e isoprenóides através do íon  $m/z$  85, e os terpanos através do íon  $m/z$  191.

A figura 13 ilustra o cromatograma do íon  $m/z$  85 obtido para a amostra KU1 com a descrição dos compostos identificados, o cromatograma de todas as amostras encontram-se no apêndice do trabalho.

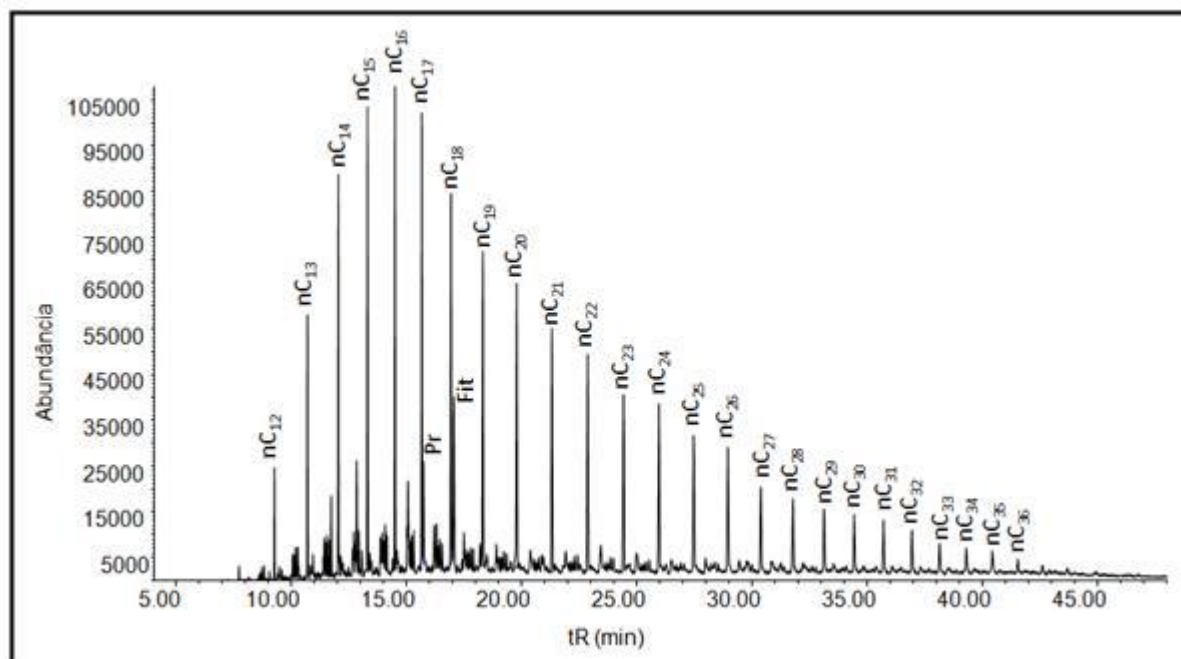


Figura 13: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  85, com a distribuição dos alcanos lineares e isoprenóides, para a amostra KU1.

O cromatograma de íons  $m/z$  191 foi analisado para identificar os terpanos tri, tetra e pentacíclicos dos óleos. A tabela 2 resume os terpanos identificados para uso no presente trabalho.

A figura 14 representa o cromatograma de íons  $m/z$  191 com a identificação dos compostos para a amostra KU1. Os cromatogramas de todas as amostras se encontram no apêndice do trabalho.

Tabela 2: Identificação dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos referentes ao íon  $m/z$  191.

Terpanos ( $m/z$ 191)	
Composto	Abreviatura
Terpano tricíclico $C_{23}$	$Tr_{23}$
18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano $C_{27}$	Ts
17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano $C_{27}$	Tm
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-norhopano $C_{29}$	$H_{29}$
17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano (moretano) $C_{29}$	$M_{29}$
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopano $C_{30}$	$H_{30}$
17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopano (moretano) $C_{30}$	$M_{30}$
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-homohopano $C_{31}$ 22S	$H_{31}$ S
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-homohopano $C_{31}$ 22R	$H_{31}$ R
Gamacerano	GAM
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31-bishomohopano $C_{32}$ 22S	$H_{32}$ S
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31-bishomohopano $C_{32}$ 22R	$H_{32}$ R
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32-trishomohopano $C_{33}$ 22S	$H_{33}$ S
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32-trishomohopano $C_{33}$ 22R	$H_{33}$ R
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopano $C_{34}$ 22S	$H_{34}$ S
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33-tetrakishomohopano $C_{34}$ 22R	$H_{34}$ R
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano $C_{35}$ 22S	$H_{35}$ S
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30,31,32,33,34-pentakishomohopano $C_{35}$ 22R	$H_{35}$ R

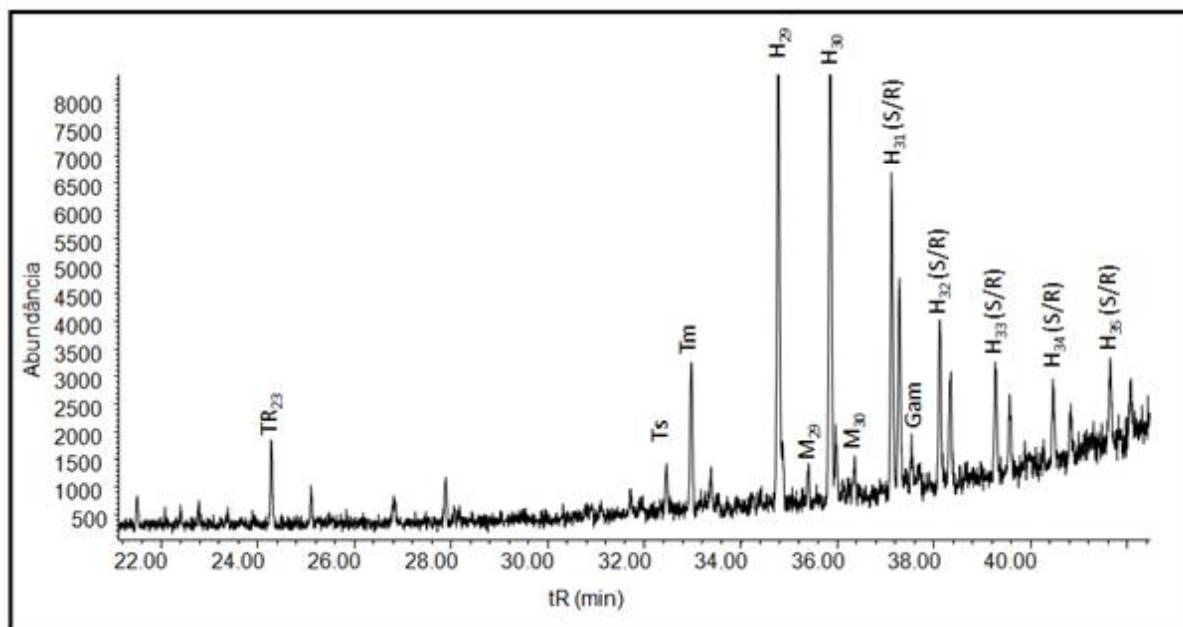


Figura 14: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  191, com a distribuição dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos, para a amostra KU1.

### 4.3 Caracterização da fração de hidrocarbonetos aromáticos

A análise da fração de hidrocarbonetos aromáticos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Nesta etapa foram determinadas as distribuições das famílias dos esteróides triarômicos, naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos, através do monitoramento seletivo de íons (MSI), dentre eles:  $m/z$  253,  $m/z$  128,  $m/z$  142,  $m/z$  156,  $m/z$  170,  $m/z$  184,  $m/z$  178,  $m/z$  192,  $m/z$  198,  $m/z$  212 e  $m/z$  226.

A identificação dos picos estão descritas nas tabelas 3, 4, 5 e 6, e as figuras 15, 16, 17 e 18 representam o cromatograma com a distribuição desses compostos para a amostra KU1. Os cromatogramas para todas as amostras encontram-se no apêndice do trabalho.

Foram utilizados dados da literatura para a devida identificação dos picos nos cromatogramas de massas (CHAKHMAKHCHEV et al., 1995; VAN AARSSSEN et al., 1999; HUANG et al., 2004; HECKMANN, 2008)

A partir das determinações realizadas para o óleo bruto, para as frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, foi possível analisar alguns parâmetros indicadores de origem e evolução térmica dos óleos. As razões encontradas para cada amostra estão listadas na tabela 7 para o whole oil e os hidrocarbonetos saturados e na tabela 8 para os

hidrocarbonetos aromáticos.

*Tabela 3: Identificação dos esteróides triaromáticos referentes ao íon m/z 231.*

Esteróides Triaromáticos (m/z 231)		
Composto	Abreviatura	Nº Pico
Esteróide Triaromático C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub>	1
Esteróide Triaromático C <sub>21</sub>	C <sub>21</sub>	2
Esteróide Triaromático C <sub>26</sub> S	C <sub>26</sub> S	3
Esteróide Triaromático C <sub>26</sub> R + C <sub>27</sub> S	C <sub>26</sub> R + C <sub>27</sub> S	4
Esteróide Triaromático C <sub>28</sub> S	C <sub>28</sub> S	5
Esteróide Triaromático C <sub>27</sub> R	C <sub>27</sub> R	6
Esteróide Triaromático C <sub>28</sub> R	C <sub>28</sub> R	7

*Tabela 4: Identificação dos naftalenos e alquilderivados referentes aos íons m/z 128, 142, 156, 170 e 184.*

Naftalenos e alquilderivados (m/z 231)		
Composto	Abreviatura	Nº Pico
Naftaleno	N	8
2 - Metil-naftaleno	2-MN	9
1 - Metil-naftaleno	1-MN	10
2,6 + 2,7 - Dimetil-naftaleno	2,6+2,7-DMN	11
1,3 + 1,7 - Dimetil-naftaleno	1,3+1,7-DMN	12
1,6 - Dimetil-naftaleno	1,6-DMN	13
1,4 + 2,3 - Dimetilnaftaleno	1,4+2,3-DMN	14
1,5 - Dimetil-naftaleno	1,5-DMN	15
1,5 - Dimetil-naftaleno	1,5-DMN	16
1,2 - Dimetil-naftaleno	1,2-DMN	17
1,3,7 - Trimetil-naftaleno	1,3,7-TMN	18
1,3,6 - Trimetil-naftaleno	1,3,6-TMN	19
1,3,5 + 1,4,6 - Trimetil-naftaleno	1,3,5+1,4,6-TMN	20
2,3,6 - Trimetl-naftaleno	2,3,6-TMN	21
1,2,7 + 1,6,7 + 1,2,6 - Trimetil-naftaleno	1,2,7+1,6,7+1,2,6-TMN	22

1,2,5 - Trimetil-naftaleno	1,2,5-TMN	23
1,3,5,7 - Tetrametil-naftaleno	1,3,5,7-TeMN	24
1,3,6,7 - Tetrametil-naftaleno	1,3,6,7-TeMN	25

Tabela 5: Identificação dos fenantrenos e alquilderivados referentes aos íons  $m/z$  178 e 192.

Fenantrenos e alquilderivados		
Composto	Abreviatura	Nº Pico
Fenantreno	F	27
3-Metil-fenantreno	3-MF	28
2-Metil-fenantreno	2-MF	29
9-Metil-fenantreno	9-MF	30
1-Metil-fenantreno	1-MF	31

Tabela 6: Identificação dos alquildibenzotiofenos referentes aos íons  $m/z$  198, 212 e 226.

Alquildibenzotiofenos		
Composto	Abreviatura	Nº Pico
3-Metil-dibenzotiofeno	3-MDBT	32
4-Metil-dibenzotiofeno	4-MDBT	33
1-Metil-dibenzotiofeno	1-MDBT	34
4,6 - Dimetil-dibenzotiofeno	4,6-DMDBT	35
2,4 - Dimetil-dibenzotiofeno	2,4-DMDBT	36
1,4 - Dimetil-dibenzotiofeno	1,4-DMDBT	37
2,8 - Dimetil-dibenzotiofeno	2,8-DMDBT	38
Trimetil-dibenzotiofeno - PICO 1	TMDBT - 1	39
Trimetil-dibenzotiofeno - PICO 2	TMDBT - 2	40

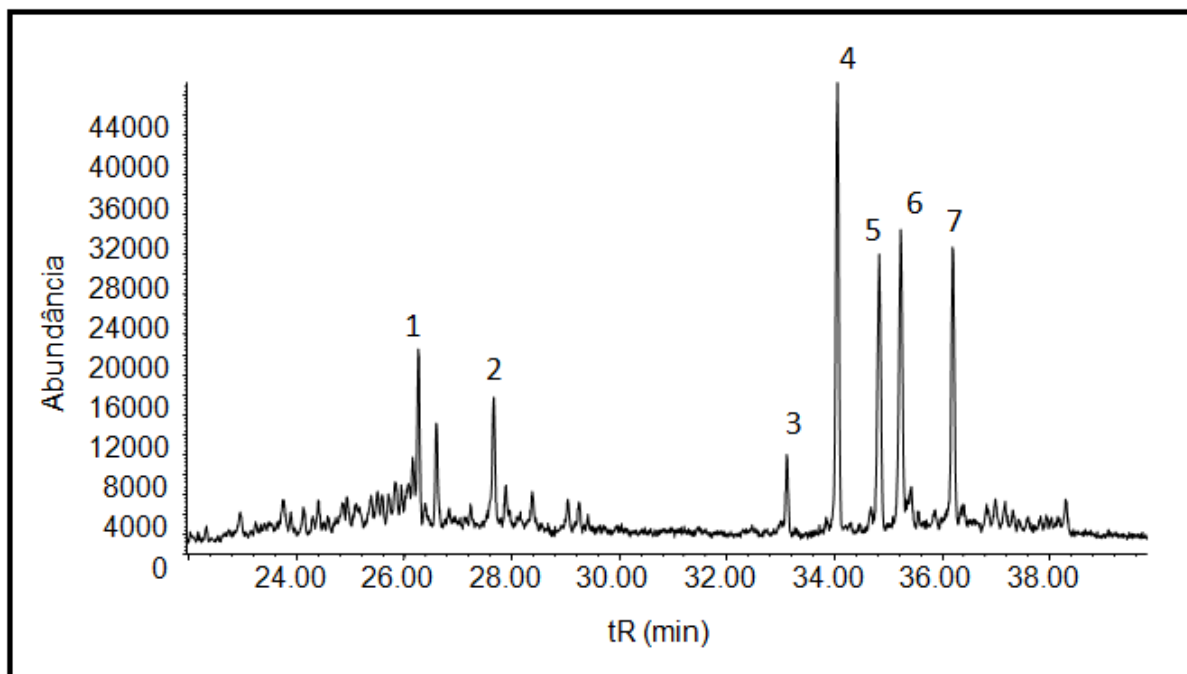


Figura 15: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  231, com a distribuição dos esteróides triarômáticos, para a amostra KU1.

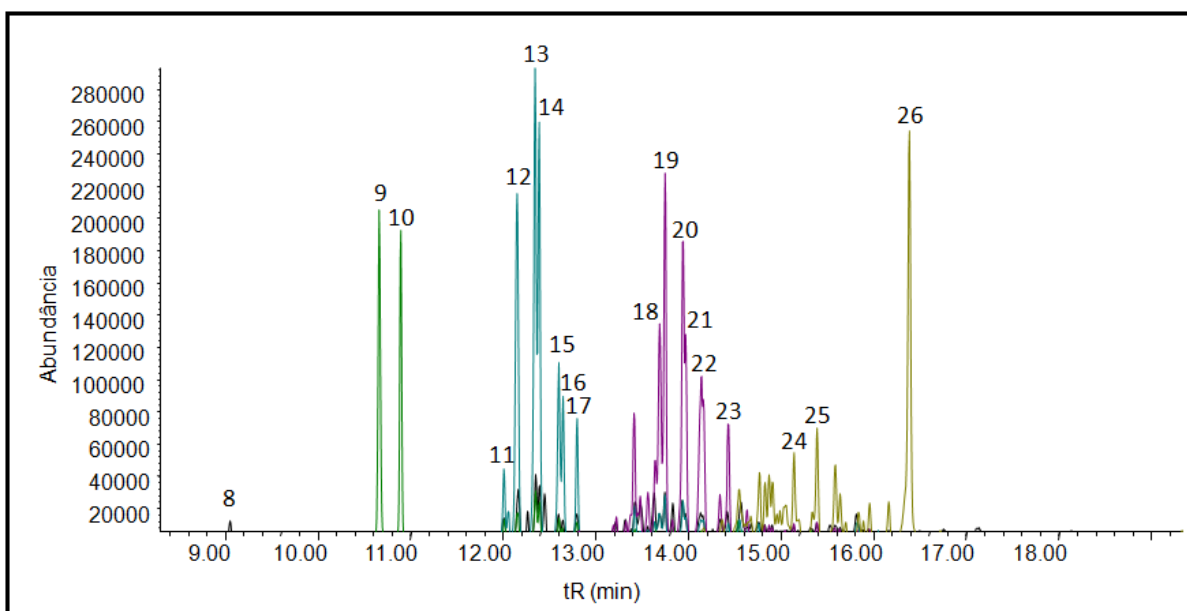


Figura 16: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  128 (cor preta), 142 (cor verde escuro), 156 (cor azul), 170 (cor rosa) e 184 (cor verde claro), com a distribuição dos naftalenos e alquilderivados, para a amostra KU1.

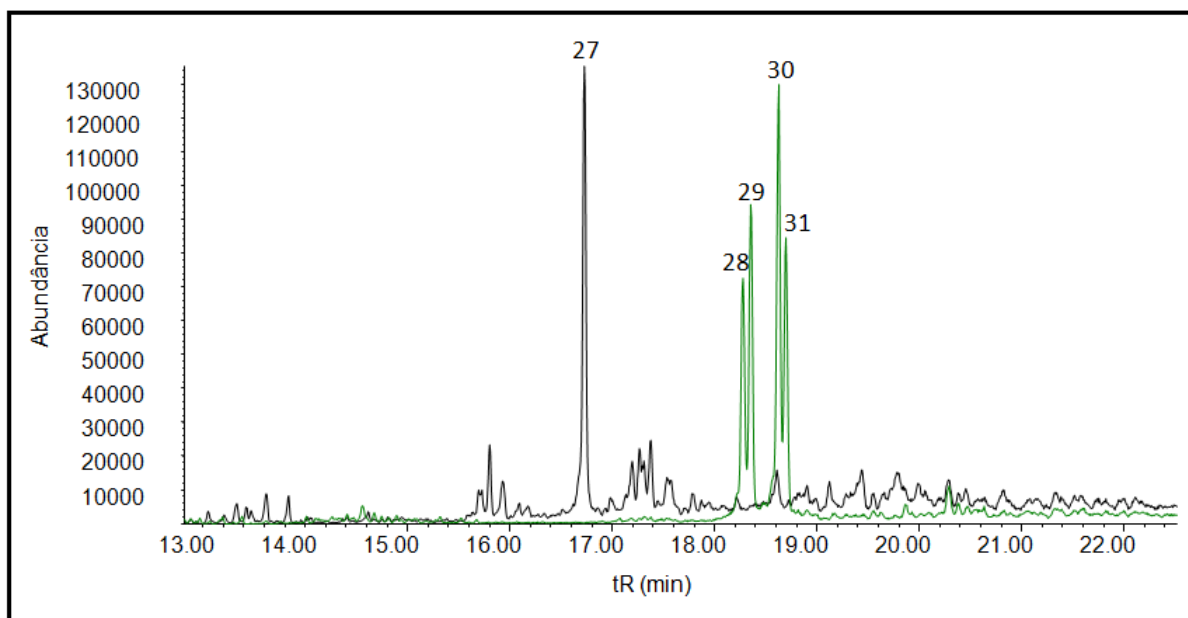


Figura 17: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  178 (cor preta) e 192 (cor verde escuro), com a distribuição do fenantreno e ametil-fenantrenos, para a amostra KU1.

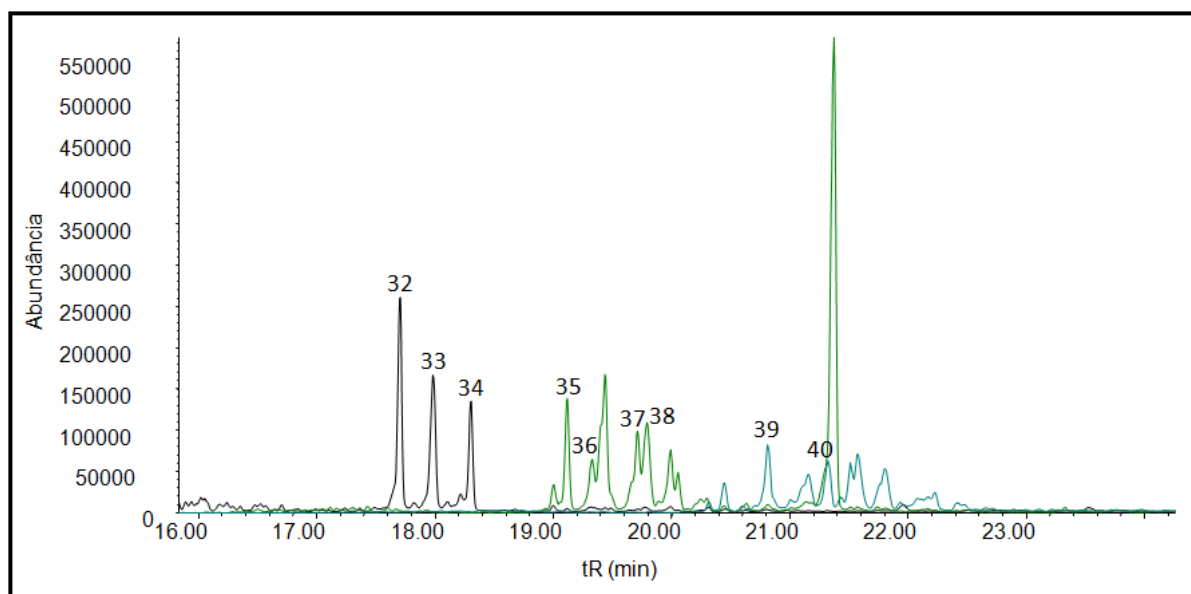


Figura 18: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  198 (cor preta), 212 (cor verde escuro) e 226 (cor azul), com a distribuição dos alquildibenzotiofenos, para a amostra KU1.



Tabela 7: Razões da análise de óleos totais e das frações de hidrocarbonetos saturados para as amostras analisadas.

	Whole oil				Hidrocarbonetos Saturados				
					Terpanos				
Amostra	IPC	Pr/Fit	Pr/nC <sub>17</sub>	Fit/nC <sub>18</sub>	Ts/Tm	H <sub>29</sub> /H <sub>30</sub>	H <sub>34</sub> /H <sub>35</sub>	M <sub>30</sub> /H <sub>30</sub>	22S/(22S+22R) H32
KU 1	0,84	0,85	0,32	0,56	0,32	1,24	0,83	0,11	0,58
KU 2	0,84	0,94	0,33	0,49	0,32	1,14	0,73	0,1	0,58
Zaap 4	0,83	0,67	0,29	0,57	0,26	1,14	1,3	0,08	0,58
Akal 7	0,31	0,74	0,32	0,52	0,46	1,16	0,78	0,1	0,57

Tabela 8: Razões das frações de hidrocarbonetos aromáticos para as amostras analisadas.

	Hidrocarbonetos Aromáticos											
	Esteróides Triaromáticos			Naftaleno			Fenantreno		Dibenzotiofeno			
Amostra	C <sub>26</sub> /(C <sub>26</sub> +C <sub>27</sub> +C <sub>28</sub> )	C <sub>27</sub> /(C <sub>26</sub> +C <sub>27</sub> +C <sub>28</sub> )	C <sub>28</sub> /(C <sub>26</sub> +C <sub>27</sub> +C <sub>28</sub> )	RMN	RDMN	RTMN	IMF	%Ro <sub>Eq</sub>	RMD	RMDBT 4/1	RMDBT 2,4/1,4	RMDBT 4,6/1,4
KU 1	0,27	0,41	0,32	1,22	1,13	n.d.	0,63	0,78	1,29	1,31	1,58	1,96
KU 2	0,26	0,4	0,34	0,63	0,33	0,64	0,77	0,86	2,44	1,36	1,46	1,73
Zaap 4	0,28	0,41	0,31	0,79	0,42	0,67	0,85	0,91	1,53	0,95	2,00	1,89
Akal 7	0,27	0,4	0,33	1,00	0,88	0,58	0,58	0,75	1,24	1,17	1,45	1,97

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A partir dos resultados obtidos foi realizada a interpretação geoquímica das amostras com o objetivo de avaliar o ambiente deposicional e a evolução térmica dos óleos.

A análise de óleo totais e da fração de hidrocarbonetos saturados foram comparadas a análise anterior feita por TEIXEIRA (2012), e a essas conclusões foram adicionadas as informações fornecidas pela análise da fração de hidrocarbonetos aromáticos.

### 5.1 Nível de biodegradação

Os óleos brutos analisados por CG-DIC apresentaram perfis cromatográficos semelhantes, com apenas a abundância relativa diferindo. Foram identificados a série homóloga de n-alcenos na faixa de  $nC_{12}$  a  $nC_{33}$ , e os isoprenóides Pristano (Pr) e Fitano (Fit).

Em nenhuma das amostras foi observada a elevação da linha base (MCNR), maior abundância relativa dos n-alcenos sobre os isoprenóides, e menor abundância do isoprenóide Pristano em relação ao Fitano, sendo possivelmente amostras de óleos não-biodegradados.

Através da análise por CG-EM dos hidrocarbonetos saturados é possível observar a ausência do composto  $C_{29} 17\alpha(H), 21\beta(H)-25$ -norhopano, que é característico de avançados níveis de biodegradação.

Todos os resultados condizem com o obtido no trabalho de TEIXEIRA (2012) para óleos com níveis leves de biodegradação. Os cromatogramas das amostras encontram-se no apêndice do presente trabalho.

### 5.2 Ambiente Depositional

Diversos trabalhos já foram publicados com o estudo de parâmetros que indicam o ambiente deposicional de óleos através da análise das frações por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC) e por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

Desta forma, algumas razões foram escolhidas e utilizadas no presente estudo. Estas razões são mostradas na tabela 9 para a análise de óleos totais e para a fração de hidrocarbonetos saturados, e na tabela 10 para a fração de hidrocarbonetos aromáticos.

Na tabela 9 encontram-se os resultados para o presente estudo e os resultados do trabalho de TEIXEIRA (2012).

Os valores dos diferentes trabalhos não são completamente similares, mas variam dentro de uma mesma faixa para interpretação dos resultados. A diferença pode ser oriunda da forma de conservação das amostras e/ou perdas durante o procedimento realizado.

*Tabela 9: Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação dos ambientes deposicionais na análise de óleos totais e na fração de hidrocarbonetos saturados das amostras do presente estudo e do trabalho de TEIXEIRA (2012).*

		Whole oil				Fração dos Hidrocarbonetos Saturados					
Amostra	TEXEIRA, 2012	Pr/Fit	Pr/Fit <sup>a</sup>	IPC	IPC <sup>a</sup>	Ts/Tm	Ts/Tm <sup>a</sup>	H <sub>29</sub> /H <sub>30</sub>	H <sub>29</sub> /H <sub>30</sub> <sup>a</sup>	H <sub>34</sub> /H <sub>35</sub>	H <sub>34</sub> /H <sub>35</sub> <sup>a</sup>
KU 1	KMZ1	0,85	0,79	0,84	0,99	0,32	0,36	1,24	1,09	0,83	0,92
KU 2	KMZ2	0,94	0,75	0,84	1,03	0,32	0,35	1,14	1,08	0,73	0,90
Zaap 4	KMZ4	0,67	0,65	0,83	0,84	0,26	0,32	1,14	1,01	1,3	0,85
Akal 7	CAN2	0,74	0,85	0,31	0,99	0,46	0,38	1,16	1,02	0,78	0,87

<sup>a</sup> – Razões referentes ao trabalho de TEIXEIRA (2012).

*Tabela 10: Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação dos ambientes deposicionais na fração de hidrocarbonetos aromáticos das amostras do presente estudo.*

Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos				
Amostra	C <sub>26</sub> /(C <sub>26</sub> +C <sub>27</sub> +C <sub>28</sub> )	C <sub>27</sub> /(C <sub>26</sub> +C <sub>27</sub> +C <sub>28</sub> )	C <sub>28</sub> /(C <sub>26</sub> +C <sub>27</sub> +C <sub>28</sub> )	RMD
KU 1	0,27	0,41	0,32	1,29
KU 2	0,26	0,40	0,34	2,44
Zaap 4	0,28	0,41	0,31	1,53
Akal 7	0,27	0,40	0,33	1,24

As razões pristano e fitano das amostras variaram de 0,67 a 0,94. De acordo com PETERS et al. (2005), é considerado para esta razão que valores menores que 0,8 indicam ambiente anóxicos e valores maiores que 3,0 indicam ambientes óxicos. As amostras apresentaram para esta razão valores menores e próximos a 0,8, indicando ambientes anóxicos, que tipicamente são carbonáticos ou hipersalinos. Em nenhuma amostra essa razão foi maior que 3.

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) calculado para as amostras foram menores que um, indicando a presença de hidrocarbonetos característicos de petróleo, e possibilitando a avaliação do grau de parafinidade desse óleo.

Óleos com IPC menor que 1 são característicos de ambientes marinhos carbonáticos, enquanto óleos com IPC maior que 1 são característicos de ambientes não-marinhos. Dessa forma os óleos analisados indicam ambientes marinhos carbonáticos, com n-alcanos ímpares predominando sobre os pares.

A abundância relativa dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos também é influenciada pela natureza mineralógica da rocha, assim é possível utilizar a relação entre os compostos Ts e Tm para obter informações acerca do ambiente deposicional (MOLDOWAN et al., 1986).

Nos cromatogramas obtidos para análise do íon diagnósticos m/z 191 pode-se observar que a abundância relativa do composto Ts é menor que do composto Tm, fato que é observado também nas razões Ts/Tm obtidas. Os valores para Ts/Tm das amostras variam de 0,26 a 0,46 (Tabela 9). Valores para Ts/Tm menores que 1 são indicativo de rochas geradoras marinho carbonáticas (GUZMÁN-VEJA e MELLO, 1999).

Outra razão utilizada para avaliar o ambiente deposicional é de  $H_{29}/H_{30}$  contra  $H_{34}/H_{35}$ . De acordo com Peters et al. (2005), óleos de rochas geradoras marinho carbonáticas possuem valores da razão  $H_{34}/H_{35}$  maiores que 0,8 combinados com valores da razão  $H_{29}/H_{30}$  maiores que 0,6. Dentre as amostras analisadas foram encontrados valores de 0,73 a 1,3 para a razão  $H_{34}/H_{35}$ , e valores de 1,14 a 1,244 para a razão  $H_{29}/H_{30}$  (Figura 19), que se encontram em torno da descrição para rochas marinho carbonáticas.

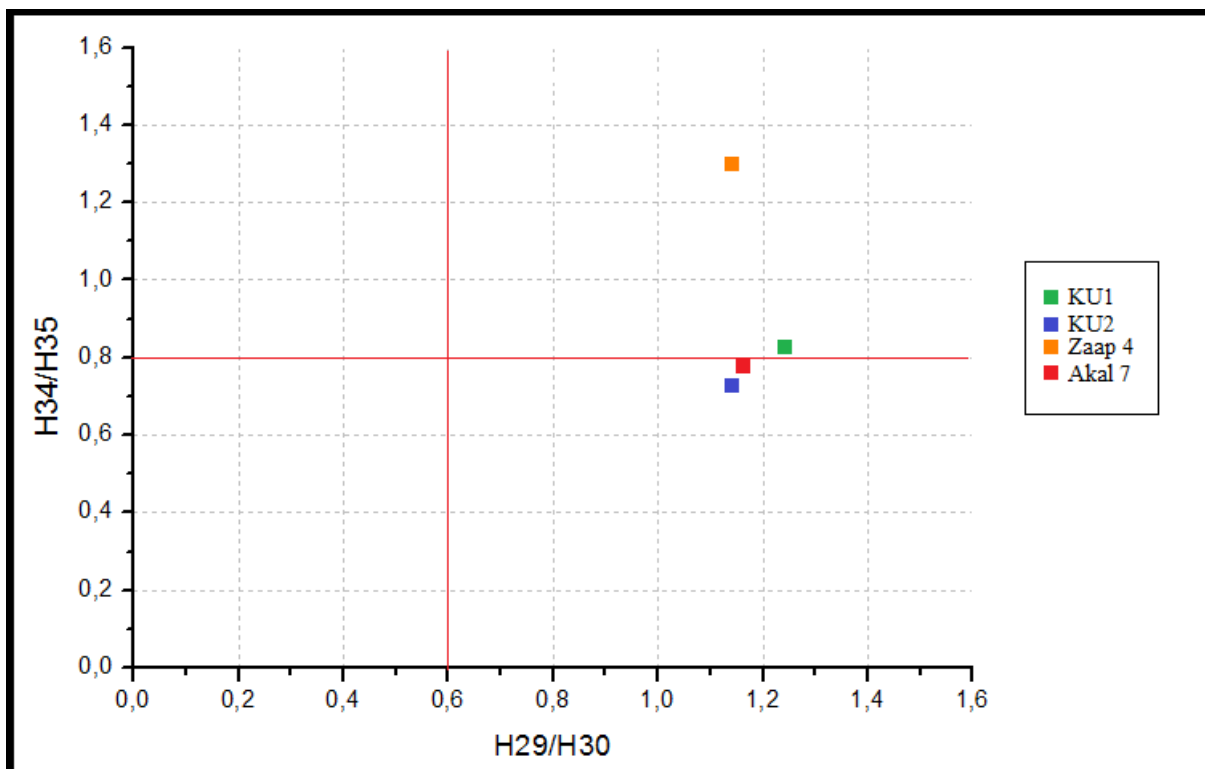


Figura 19: Gráfico de correlação das razões  $H_{34}/H_{35}$  contra  $H_{29}/H_{30}$  das amostras de óleo.

A fração de hidrocarbonetos aromáticos também contribuiu para a avaliação do ambiente deposicional das amostras de óleo. As razões obtidas para os esteróides triarômáticos foram transformadas em um diagrama ternário, ferramenta que vem sendo utilizada para analisar a distribuição do esteranos regulares e sua correlação com os diferentes ambientes. O uso do diagrama dos esteróides é possível, pois este deriva da aromatização e perda de um grupo metila de esteranos e não apresenta alterações significativas ao longo da janela de geração de óleo em comparação aos seus esteranos (MOLDOWAN et al., 1985).

A figura 20 apresenta o diagrama ternário com a indicação dos ambientes deposicionais para os esteranos regulares, e a figura 21 apresenta o diagrama ternário com as razões para esteróides triarômáticos dos óleos analisados.

Os pontos para cada amostra no diagrama estão localizados em um único grupo, com percentagens de esteróides triarômáticos  $C_{26}$ ,  $C_{27}$  e  $C_{28}$  semelhantes.

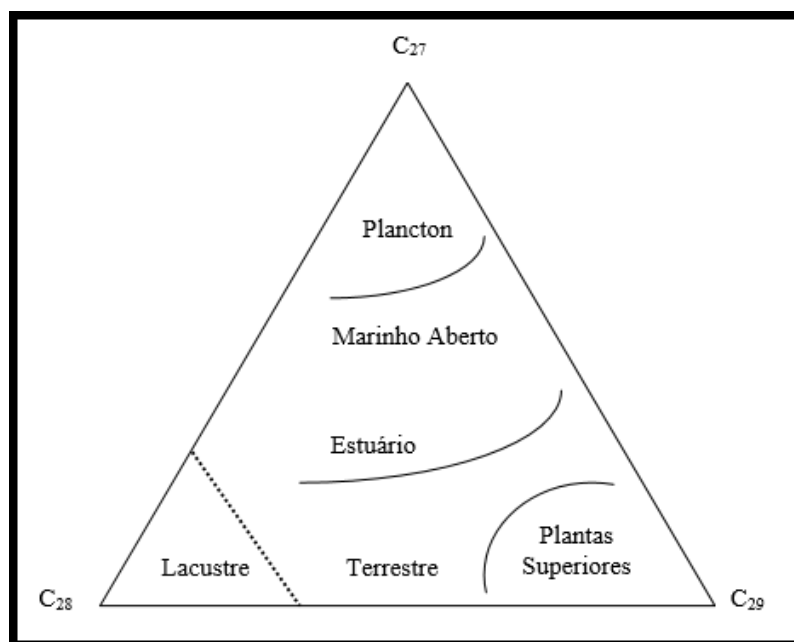


Figura 20: Diagrama ternário de distribuição dos esteranos regulares e sua correlação com os ambientes deposicionais (adaptado de HUANG e MEINSCHEIN, 1979).

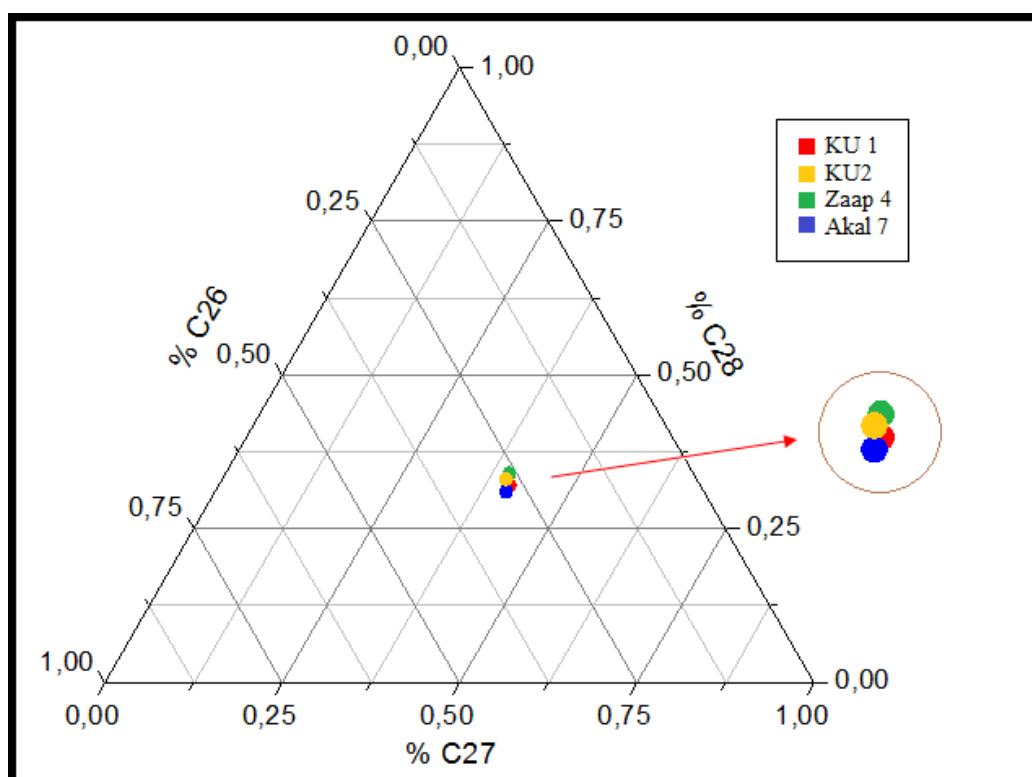


Figura 21: Diagrama ternário com as razões para esteróides triaromáticos dos óleos analisados.

Os valores para os parâmetros RMD menores que 1 e Pr/Fit menores que 1, são indicativos de rochas de origem predominantemente lacustre, e os valores para RMD menores que 1 e para Pr/Fit entre 1 e 3 caracterizam ambiente deposicional marinho ou lacustre

(HUGHES et al., 1995).

Uma forma de avaliar esses parâmetros é através de um gráfico de correlação dos valores obtidos das razões RMD e Pr/Fit (Figura 22).

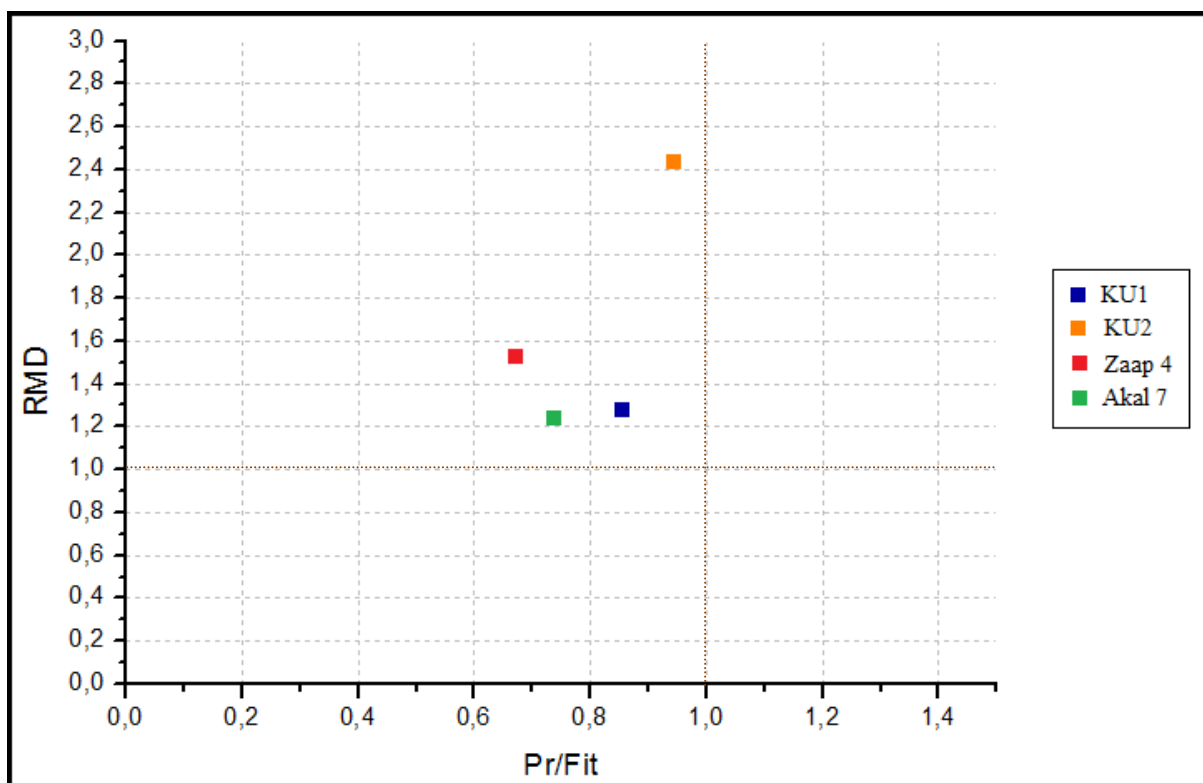


Figura 22: Gráfico de correlação dos parâmetros de origem RMD e Pr/Fit das amostras.

Para a razão Pr/Fit todas as amostras obtiveram valores menores que 1, enquanto que para a razão RMD todas as amostras obtiveram valores maiores que 1.

### 5.1 Evolução Térmica

Alguns parâmetros tem sido propostos na literatura para analisar a evolução térmica de um óleo. Dentre essas razões, algumas foram escolhidas e utilizadas no presente estudo.

As razões são mostradas na tabela 11 para a análise de óleos totais e para a fração de hidrocarbonetos saturados, e na tabela 12 para a fração de hidrocarbonetos aromáticos.

Na tabela 11 encontram-se os resultados para o presente estudo e os resultados do trabalho de TEIXEIRA (2012).

Os valores dos diferentes trabalhos não são completamente similares, mas variam dentro de uma mesma faixa para interpretação dos resultados. A diferença pode ser oriunda de perdas durante a análise, e/ou a diferença no método de cromatografia aplicado as amostras.



*Tabela 11: Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação da evolução térmica na análise de óleos totais e na fração de hidrocarbonetos saturados das amostras do presente estudo e do trabalho de TEIXEIRA (2012).*

		Whole Oil				Fração dos Hidrocarbonetos Saturados			
Amostra	TEIXEIRA, 2012	Pr/nC <sub>17</sub>	Pr/nC <sub>17</sub> <sup>a</sup>	Fit/nC <sub>18</sub>	Fit/nC <sub>18</sub> <sup>a</sup>	M <sub>30</sub> /H <sub>30</sub>	M <sub>30</sub> /H <sub>30</sub> <sup>a</sup>	22S/(22S+22R) H <sub>32</sub>	22S/(22S+22R) H <sub>32</sub> <sup>a</sup>
KU 1	KMZ1	0,32	0,28	0,56	0,41	0,11	0,1	0,58	0,57
KU 2	KMZ2	0,33	0,30	0,49	0,46	0,1	0,11	0,58	0,57
Zaap 4	KMZ4	0,29	0,25	0,57	0,48	0,08	0,09	0,58	0,56
Akal 7	CAN2	0,32	0,31	0,52	0,42	0,1	0,1	0,57	0,57

<sup>a</sup> – Razões referentes ao trabalho de TEIXEIRA (2012).

*Tabela 12: Parâmetros geoquímicos estudados para a indicação da evolução térmica na fração de hidrocarbonetos aromáticos das amostras do presente estudo.*

		Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos							
Amostra	RMN	RDMN	RTMN	IMF	%Ro <sub>Eq</sub>	RMD	RMDBT 4/1	RMDBT 2,4/1,4	RMDBT 4,6/1,4
KU 1	1,22	1,13	n.d.	0,63	0,78	1,29	1,31	1,58	1,96
KU 2	0,63	0,33	0,64	0,77	0,86	2,44	1,36	1,46	1,73
Zaap 4	0,79	0,42	0,67	0,85	0,91	1,53	0,95	2,00	1,89
Akal 7	1,00	0,88	0,58	0,58	0,75	1,24	1,17	1,45	1,97

As razões  $\text{Pr/n-C17}$  e  $\text{Fit/n-C18}$  variaram de 0,29-0,33 e de 0,49-0,57, respectivamente. Essas razões diminuem com o aumento da maturação térmica e podem ser consideradas na avaliação da evolução térmica das amostras devido ao nível de biodegradação leve dos óleos.

As amostras de óleos estudadas apresentaram baixos valores para estas razões, este fato indica que os óleos são maduros.

Na fração de hidrocarbonetos saturados temos que os moretanos ( $17\beta$ ,  $21\alpha(\text{H})$ -hopanos) são termicamente menos estáveis que os hopanos ( $17\alpha$ ,  $21\beta(\text{H})$ -hopanos), com isso, quando ocorre a evolução térmica as abundâncias dos moretanos diminuem em relação aos hopanos (WAPLES e MACHIARA, 1991; PETERS et al., 2005b).

Dessa forma baixos valores para a razão  $\text{M}_{30}/\text{H}_{30}$  são um indicativo da evolução térmica do óleo. Valores próximos a 0,8 são característicos de amostras imaturas, enquanto que valores inferiores a 0,14 são característicos de amostras maduras (MACKENZIE et al., 1980; SEIFERT e MOLDOWAN, 1980).

Os resultados obtidos para  $\text{M}_{30}/\text{H}_{30}$  variam de 0,08 a 0,11, que são resultados coerentes com os de um óleo maduro.

Durante a evolução térmica a razão  $22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})\text{H}_{32}$  aumenta de 0 a 0,6 (SEIFERT e MOLDOWAN, 1980). Os valores encontrados para as amostras variam de 0,57 a 0,58, ou seja, valores que correspondem a fase principal de geração de óleo.

Dessa forma as amostras são consideradas maduras, e o isômero 22S, que é o termicamente mais estável, está em maiores concentrações que o 22R, menos estável.

As razões de hidrocarbonetos aromáticos foram correlacionadas e analisadas graficamente nas figuras a seguir.

A razão de metilnaftalenos correlacionada a porcentagem da reflectância de vitrinita das amostras (Figura 23), que foi calculado através do índice de metilfenantreno (IMF), mostra que os óleos possuem valores acima da janela de geração de óleo ( $\% \text{Ro}_{\text{Eq.}}$ : 0,6 – 0,7). A amostra Zaap 4 apresenta o maior valor nesses parâmetros de evolução.

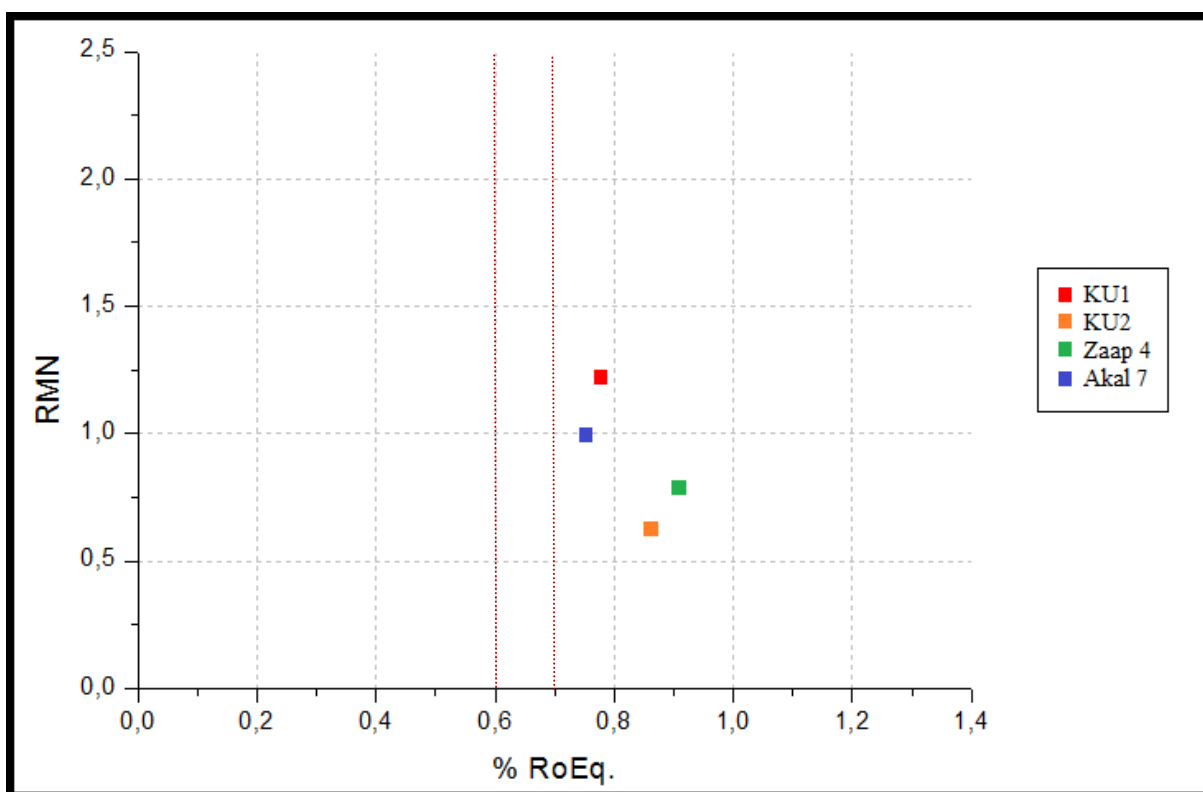


Figura 23: Gráfico de correlação entre RMN e %RoEq. das amostras.

É possível correlacionar variadas razões baseadas nos naftalenos alquilderivados para analisar a evolução térmica.

A figura 24 apresenta o gráfico de correlação das razões RDMN (razão de dimetilnaftalenos) com RMN (razão de metilnaftalenos). Quanto maior o valor dessas razões maior a evolução térmica do óleo.

Pode-se observar que as amostras KU 1 e Akal 7 apresentam maior evolução térmica de acordo com esses parâmetros.

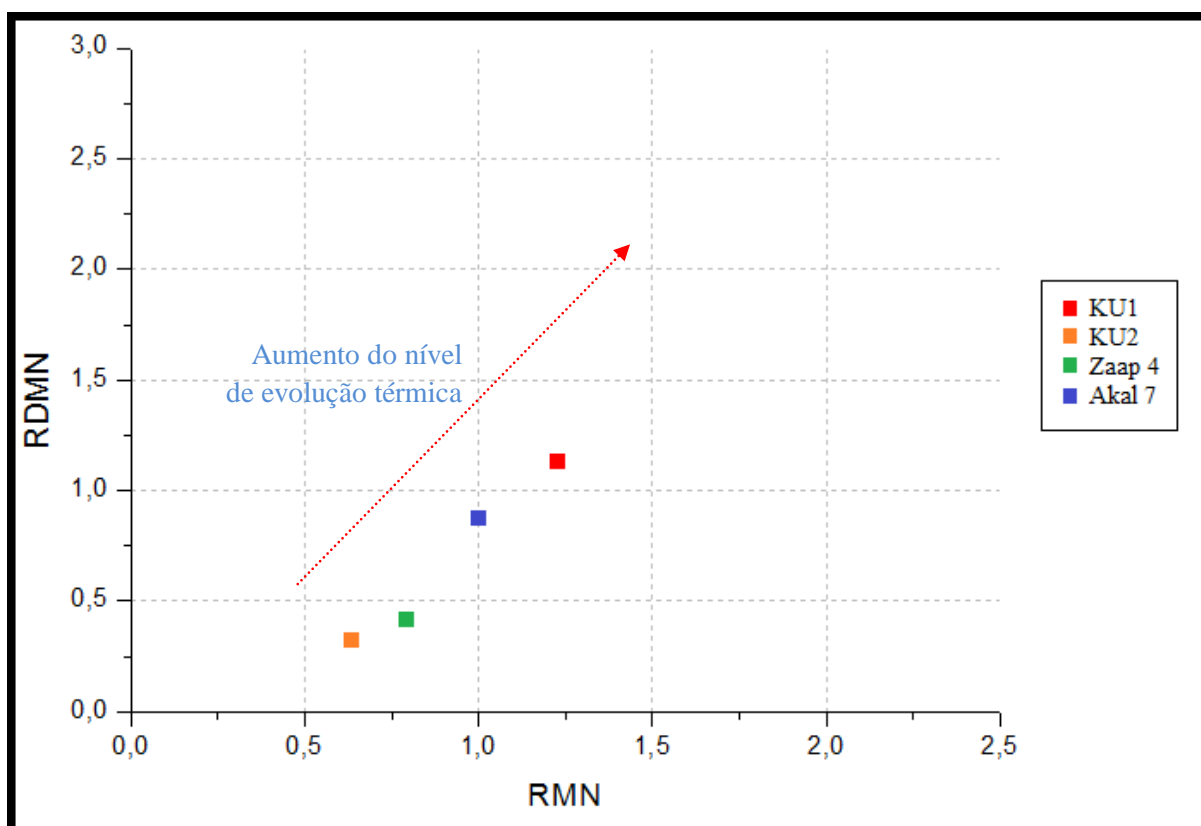


Figura 24: Gráfico de correlação entre RDMN e RMN das amostras.

De acordo com a correlação das razões de RTMN (razão de trimetilnaftalenos) e RDMN, a amostra Akal 7 (Figura 25) apresentou maior grau de evolução térmica. A amostra KU1 não pode ser analisada, pois não foram detectados os compostos para o cálculo da razão de trimetilnaftalenos.

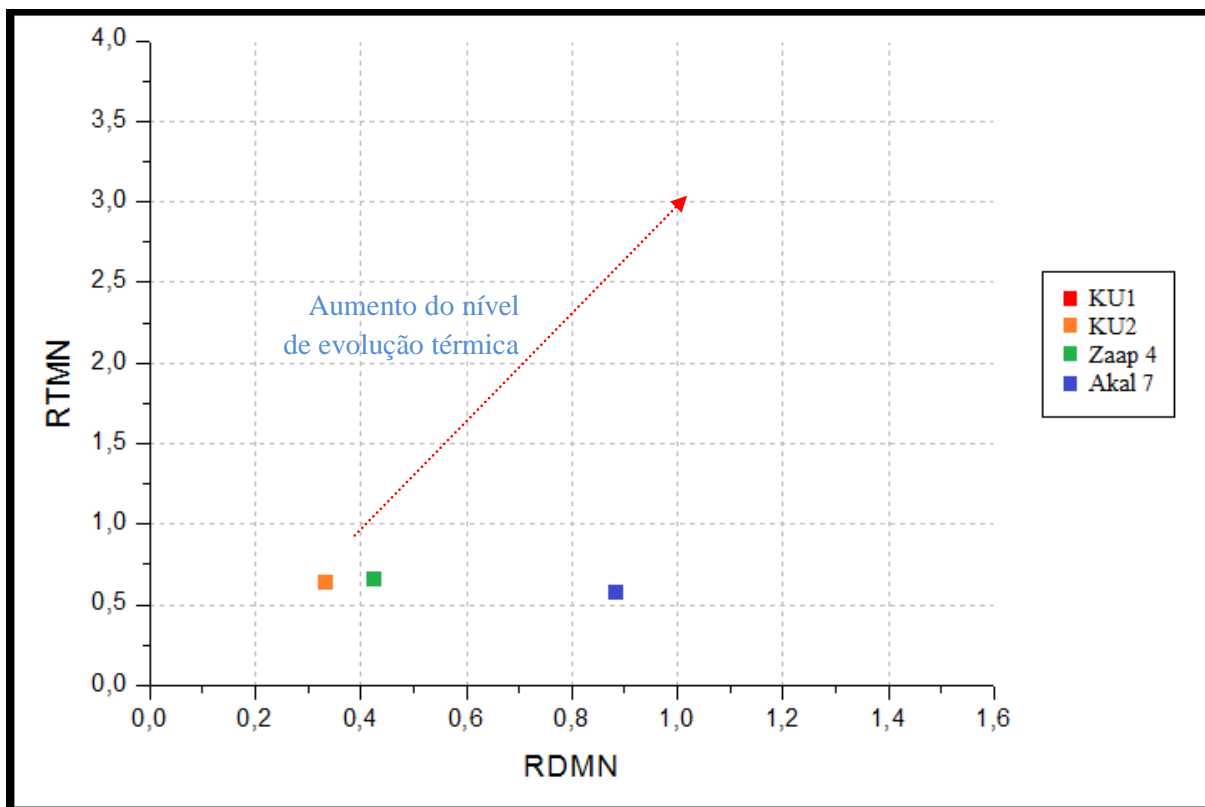


Figura 25: Gráfico de correlação entre RTMN e RDMN das amostras

Informações relacionadas a evolução térmica dos óleos também podem ser obtidas através dos alquildibenzotiofenos, e de forma ainda mais confiável.

Essa análise é possível devido as diferentes posições das metilações. As posições 1-, 3- são menos estáveis que a posição 2-, e as posições 4- e 6- apresentam maior estabilidade térmica (BUDZINSKI et al., 1993).

Uma correlação entre as razões RMD4/1 e RMD (Figura 26) indicam a amostra KU 2 com maior nível de evolução em relação as demais.

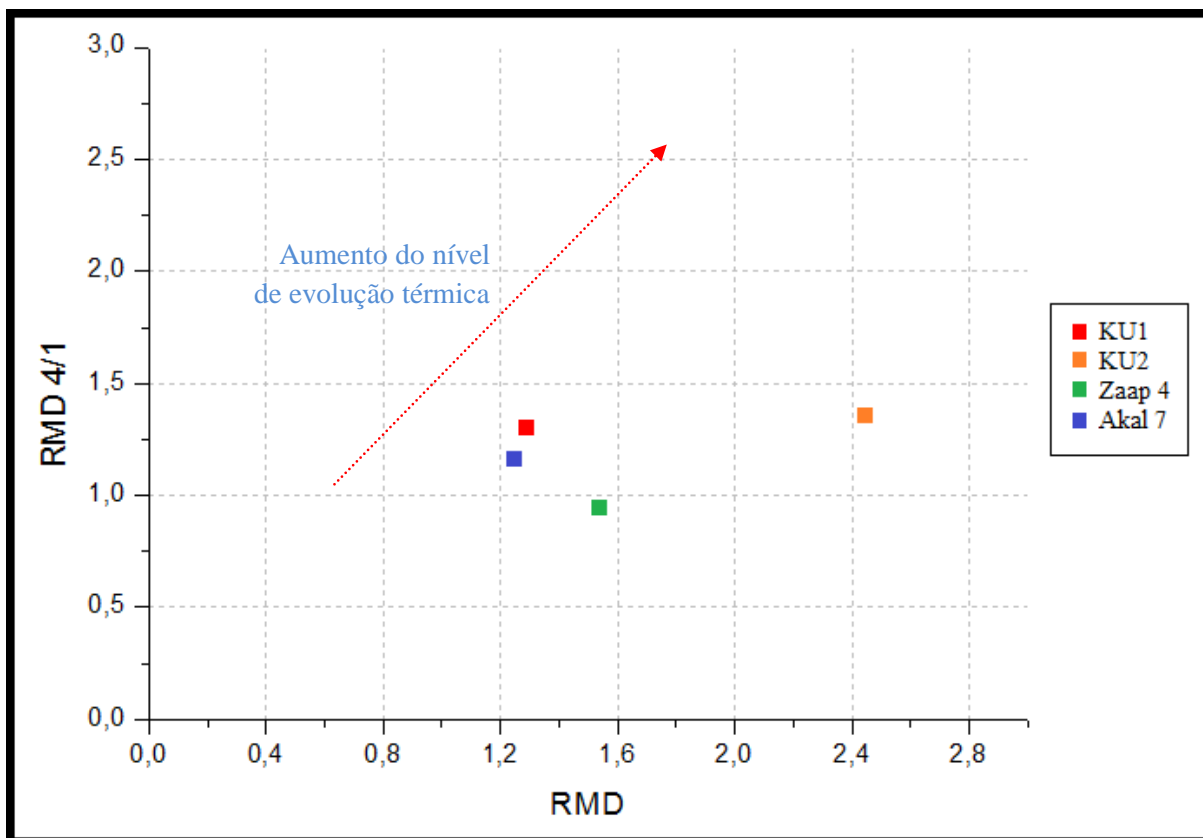


Figura 26: Gráfico de correlação entre RMD4/1 e RMD das amostras.

Na distribuição das amostras na correlação entre RDMDBT 2,4/1,4 e RMD 4/1 os valores dos parâmetros estudados apresentam a amostra KU 1 e KU 2 como de maiores níveis de evolução térmica (Figura 27).

A figura 28 apresenta a correlação entre RDMDBT 4,6/1,4 e RMD 4/1, onde a amostra KU 1 apresenta o maior nível de evolução térmica em relação as outras amostras.

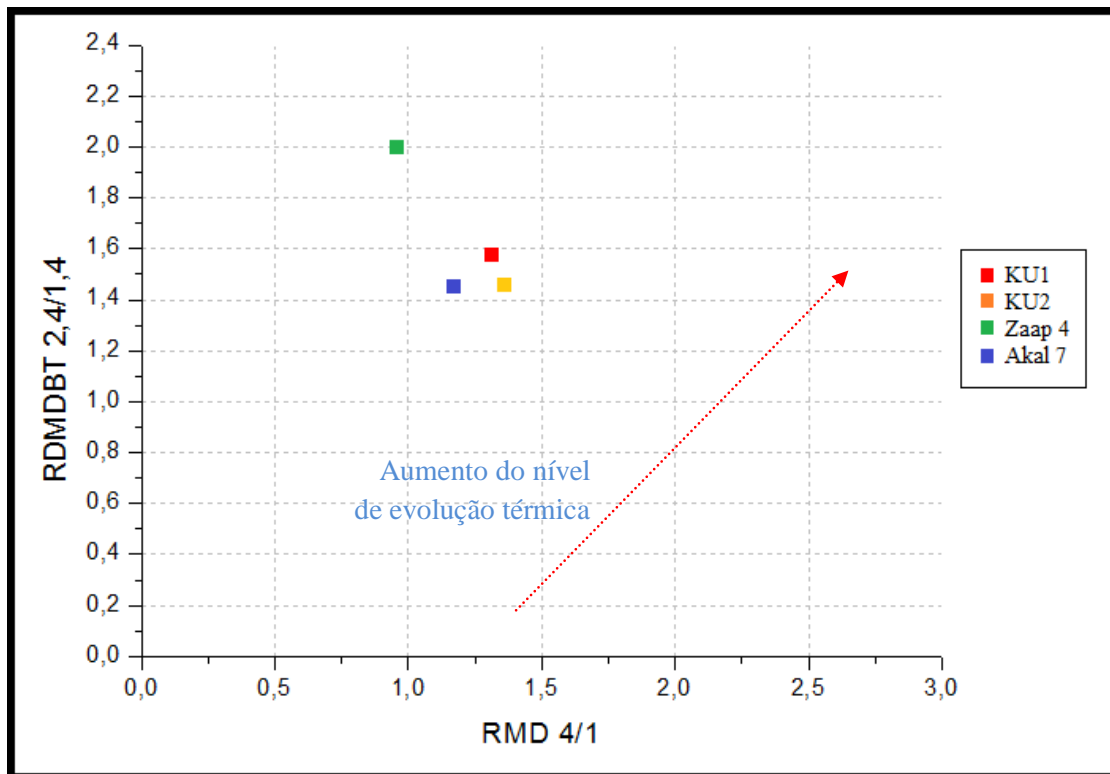


Figura 27: Gráfico de correlação entre RMDDBT 2,4/1,4 e RMD 4/1 das amostras.

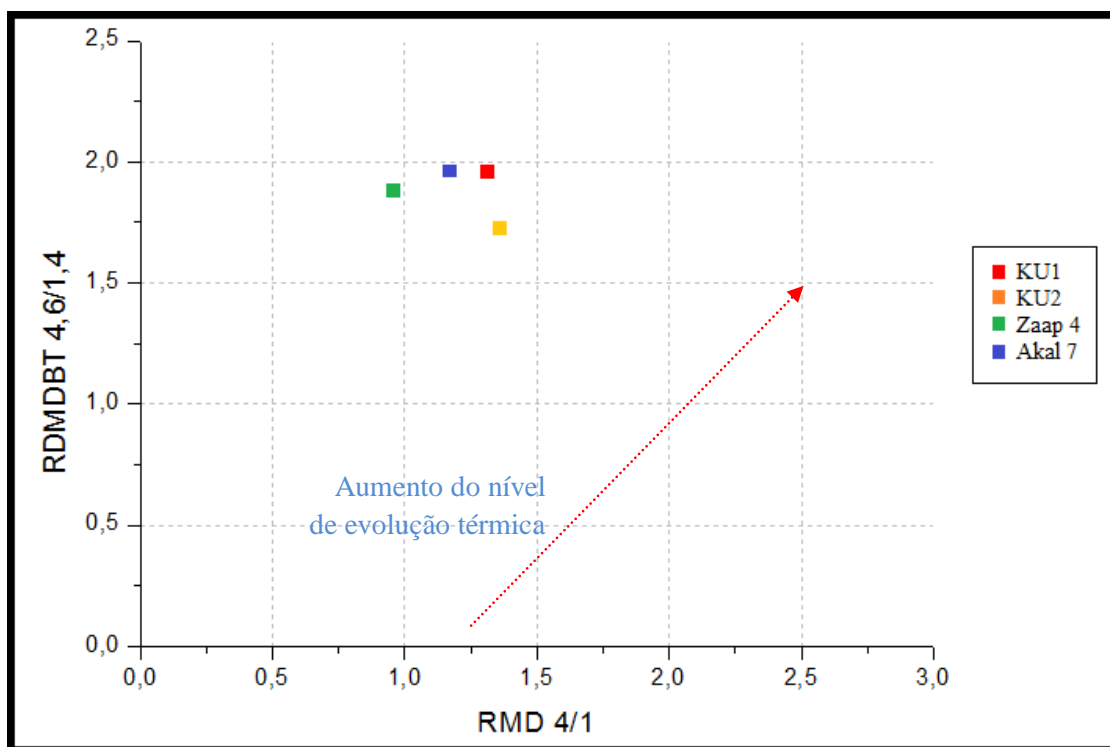


Figura 28: Gráfico de correlação entre RMDDBT 4,6/1,4 e RMD 4/1 das amostras.

## 5 CONCLUSÃO

Foi possível no presente estudo realizar a caracterização de quatro amostras de óleos de campos localizados no Golfo do México através da análise geoquímica de biomarcadores, hidrocarbonetos saturados e aromáticos. A partir dessa caracterização foi possível inferir sobre o nível de biodegradação, origem e evolução térmica. Pode-se assim, de acordo com os resultados obtidos e discutidos, estabelecer as conclusões citadas abaixo.

As amostras de óleo apresentaram um nível de biodegradação leve observado pela análise de óleos totais que mostra a preservação dos n-alcenos e dos isoprenóides pristano e fitano, e também não houve a elevação da linha base. Outro indicativo de baixo nível de biodegradação das amostras é a ausência de biomarcadores específicos de óleos biodegradados como os hopanos desmetilados.

Os parâmetros analisados para caracterizar o ambiente deposicional das amostras, em sua maioria, indicaram uma única origem, característico de rocha geradora marinha carbonática. A razão Pr/Fit indicou origem de ambientes anóxicos e marinho carbonático, com valores menores que 1, o IPC menor que 1 também é relacionado a ambiente marinho carbonático.

Parâmetros de biomarcadores contribuíram para essa caracterização de origem, como Ts/Tm com valores menores que 1,  $H_{29}/H_{30}$  com valores menores que 0,6, e  $H_{34}/H_{35}$  com valores em torno de 0,8.

O diagrama ternário dos esteróides triaromáticos indicou ambiente deposicional característico de estuário, ambiente aquático de transição entre um rio e o mar, inconsistente com os resultados obtidos anteriormente. A razão RMD apresentou um resultado não conclusivo, com indicativo de ambiente deposicional marinho ou lacustre.

Quanto a evolução térmica, as razões  $Pr/nC_{17}$ ,  $Fit/nC_{18}$  e  $22S/(22S+22R)H_{32}$  apresentaram valores baixos característicos de óleos maduros, a razão  $M_{30}/H_{30}$  indicou valores inferiores a 0,14, também característico de óleos maduros.

Valores altos para razões oriundas de hidrocarbonetos aromáticos, RMN, RDMN, RTMN, IMF,  $\%Ro_{Eq}$ , RMD, RMDBT 4/1, RMDBT 2,4/1,4 e RMDBT 4,6/1,4, são indicativo de óleos maduros devido a maior estabilidade térmica do isômero “ $\beta$ ” sobre a menor estabilidade térmica do isômero “ $\alpha$ ”.



## REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, R.; KAGI, R.J.; SHEPPAR, P.N.; 1984. "1,8-dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity". *Nature*, v. 308, pp. 442-443.
- ALEXANDER, R.; KAGI, R.J.; ROWLAND, S.J.; SHEPPARD, P.N.; CHIRILA, T.V.; 1985. "The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, pp. 385-395.
- ALEXANDER, R.; BASTOW, T.P.; FISHER, S.J.; KAGI, R.I.; 1993. "Tetramethylnaphthalenes in crude oil". *Polycyclic Aromatic compounds*, 3, pp. 629-634.
- ARAÚJO, F.C. Caracterização Geoquímica de Óleos das Bacias Camamu-Almada e Jequitinhonha, Bahia. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 2007.
- BARKER, C., 1979. "Organic Geochemistry in Petroleum Exploration". American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, Oklahoma.
- BROOKS, J.D., GOULD, K., SMITH, J.W. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*. V. 222, p. 257-259, 1969.
- BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; RADKE, M.; CONNAN, J.; OUDIN, J.L.; 1993. "Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons". *Organic Geochemistry*, v. 20, pp. 917-926.
- BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; CONNAN, J.; DEVILLERS, J.; DOMINE, D.; RADKE, M.; OUDIN, J.L.; 1995. "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicator in crude oils and rock extracts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, pp. 2043-2056.
- CHAKHMAKHCHEV, A.; SUZUKI, M.; 1995. "Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleums from the Buzuluk depression, Russia". *Organic Geochemistry*, v. 23, pp. 617-625.
- CHAKHMAKHCHEV, A.; SUZUKI, M.; TAKAYAMA, K.; 1997. "Distribution of alkylated dibenzotiofenenes in petroleum as a tool for maturity assessments". *Organic Geochemistry*, v. 26, pp. 483-490.
- CHANG, H.K.; KOWSMANN, R.O.; FIGUEIREDO, A.M.F.; BENDER, A.A.; 1992. "Tectonic and stratigraphy of the East Brazil Rift system: an overview". *Tectonophysics*, 213, pp. 97-138. Elsevier. Amsterdam.
- CONNAN, J.; BOUROULLEC, J.; DESSERT, D.; ALBRECHT, P.; 1986. "The microbial input in carbonate-anhydrite facies of Sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A Molecular approach". In *Advances in Organic Geochemistry 1985*, *Organic Geochemistry*, v. 10, pp. 29-50.

FAN, P.; PHILP, R.P.; LI, Z.X.; YING, G.; 1990. "Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rock from different sedimentary environments". *Organic Geochemistry*, v. 16, pp. 427-435.

FISHER, S.J.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; 1986. "Biodegradation of alkyl-naphthalenes in sediment adjacent to an offshore petroleum production platform". *Polycyclic Aromatic Compound*, v. 11, pp. 35-42.

FISHER, S.J.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; OLIVER, G.A.; 1998. "Aromatic hydrocarbons as indicators of biodegradation in north Western Australian reservoirs". In: *Sedimentary Basins of Western Australia: West Australian Basin Symposium* (P.G. Purcell and R.R. Purcell, Eds.), Petroleum Exploration Society of Australia. WA Branch, Perth, Australia, pp. 185-194.

GOODWIN, T.W., 1973. Comparative biochemistry to sterols in Eukaryotic Microorganisms. In: *Lipids and Biomenbranes of Eukaryotic Microorganisms*. Academic press, New York, pp. 1-40.

GUZMÁN-VEJA, M.A., MELLO, M.R. Origin of oil in the Sureste Basin, Mexico. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. V. 83, p. 1068-1095, 1999.

HECKMANN, Jean Romei, Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 2008.

HUANG, H.; BOWLER, B.F.J.; OLDENBURG, T.B.P.; LARTER, S.R.; 2004. "The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoired oils from the Liaohe basin, NE. China". *Organic Geochemistry*, v. 35, pp. 1619-1634.

HUANG, W.Y., MEINSCHEN, W.G. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 43, p 739-745, 1979.

JESUINO, L.S. Aplicação dos diamantóides na avaliação geoquímica de óleos em bacias sedimentares brasileiras. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 2005.

LIMA, Nicolle Miranda de, Métodos de recuperação em reservatórios carbonáticos. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal Fluminense, Niterói, R.J., Brasil, 2013.

MACKENZIE, A.S.; HOFFMANN, C.F.; MAXWELL, J.R.; 1981. "Molecular parameters of maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France. III. Changes in Aromatic Steroid Hydrocarbons". *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 45, pp. 1345-1355.

MACKENZIE, A.S.; LAMB, N.A.; MAXWELL, J.R.; 1982. "Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediment". *Nature* v. 295: pp. 223-226.

MACKENZIE, A.S.; MACKENZIE, D.; 1983. "Isomerization and aromatization in

hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension". *Geology Magazine*, v. 120, pp. 417-470.

MACKENZIE, A.S., 1984. "Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, C.J.W. e Welte, D.H. (Eds.). *Advances in Petroleum Geochemistry 1*". London, Academic Press. pp. 115-214.

MELLO, M.R., 1988, "Geochemical and Molecular Studies of the Depositional Environments of Source Rocks and their Derived Oils from the Brazilian Marginal Basins". Tese de Doutorado, Universidade de Bristol, pp. 240.

MELLO, M.R.; GAGLIANONE, P.C.; BRASSELL, S.C.; MAXWELL, J.R.; 1988a. "Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils". *Marine and Petroleum Geology*, v.5, pp. 205-223.

MELLO, M.R.; TELNAES, N.; GAGLIANONE, P.C.; CHICARELLI, M.I.; BRASSEL, S.C.; MAXWELL, J.R.; 1988b. "Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins". *Organic Geochemistry*, v.13, pp. 31-45.

MELLO, M.R.; MAXWELL, J.R., 1990. "Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin, In: B.J. KATZ (Eds.)", *Lacustrine basin exploration: case studies and modern analogs*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 77-99.

MELLO, M.R.; TELNAES, N.; MAXWELL, J.R.; 1995. "The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. In: HUC, A.Y (Eds.)", *Paleogeography, Paleoclimate and Source Rocks*, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, pp. 233-272.

MELLO, C.S.B., LICHT, O.A.B., SILVA, C.R., *Prospecção geoquímica de depósitos minerais metálicos*, Sociedade Brasileira de Geoquímica - SBGq, 2007.

MOLDOWAN, J.M.; SEIFERT, W.K.; GALLEGOS, E.J.; 1985. "Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rock". *American Association of Petroleum Geologists*, v. 69, N8, pp. 1255-1268.

MOLDOWAN, J.M.; FAGO, F.J.; 1986. "Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50 pp. 343-351.

OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M. The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, v. 51, p. 709-729, 1979.

PEDROSO, E.C., Ranking de exsudações de óleo como suporte à exploração petrolífera em águas ultra-profundas: estudo de caso no Golfo do México. 2009. xix, 238f. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; SCHOELL, M.; HEMP KINS, W.B.; 1986. "Petroleum isotopic and biomarker composition related to source rock organic matter and depositional environment". *Organic Geochemistry*, v. 10, pp. 17-27.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; DRISCOLE, A.R.; DEMAISON, G.J.; 1989. "Origin of beatrice oil by Co-Sourcing from Devonian and Middle Jurassic Source Rocks". Inner Moray Firth, U.K. American Association of Petroleum Geologists. Bull. v. 73 pp. 454-471.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; SUNDARARAMAN, P.; 1990. "Effects of hydrous pyrolysis of biomarker thermal maturity parameters: Monterey phoshatic and siliceous members". *Organic Geochemistry*, v. 15 pp. 249-265.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey, Prentice-Hall Inc., 1993.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M.; 2005. *The Biomarker Guide: Biomarker and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. 2 ed. v. 2, Cambridge University.

PHILP, R.P., *Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra*, New York: Elsevier Science Ltd, 1985.

RADKE, M.; WELTE, D.H.; WILLSCH, H.; 1982a. "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 46, pp. 1-10.

RADKE, M.; WILLSCH, H.; LEYTHAEUSER, D.; TEICHMULLER, M.; 1982b. "Aromatic component of coal: relation of distribution pattern to rank". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, pp. 1831-1848.

RADKE, M.; WELTE, D.H.; 1983. "The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjørøy, M. et al. (Eds.)". *Advances in Organic Geochemistry 1981*. Wiley, Chichester, pp. 504-512.

RADKE, M.; WELTE, D.H.; WILLSCH, H.; 1986. "Maturity parameter based on aromatic hydrocarbons: Influence of organic facies and maturation". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, No 2, pp. 275-286.

RADKE, M., 1988. "Application of aromatic compounds as maturity indicator in source rocks and crude oils". *Marine Petroleum Geology*, v. 5, pp. 224-236.

RADKE, M; GARRIGUES, P.; WILLISCH, H.; 1990. "Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the handil field, Indonesia". *Organic Geochemistry*, v. 6, pp. 423-430.

RADKE M.; WILLSCH H.; 1991. Occurrence and thermal evolution of methylated benzo- and dibenzothiophenes in petroleum source rocks of western Germany. In *Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*. 15th Meeting of the European Association of Organic Geochemists, Poster Abstracts (Edited by D.

Manning), pp. 480-484. Manchester University Press, U.K.

RADKE M.; WILLSCH H.; 1994. "Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and expulsion". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5223-5244.

RADKE, M.; RULLKOTTER, J.; VRIEND, S.P.; 1994. "Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: source and maturation effects", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, pp. 2675-2689.

RIOLO, J.; LUDWING, B.; ALBRECHT, P.; 1985. "Synthesis of ring C monoaromatic steroid hydrocarbons occurring in geological samples". *Tetrahedron Letters*, v. 26, pp. 2607-2700.

RIOLO, J.; HUSSLER, G.; ALBRECHT, P.; CONNAN, J.; 1986. "Distribution of aromatic steroids in geochemical samples: Their evaluation as geochemical parameters". *Organic Geochemistry*, v. 10. pp. 981-990.

SCHLUMBERGER, Mexico Well Evaluation Conference (WEC MÉXICO), cap. 1, 2010.

SEIFERT, W.K.; MOLDOWAN, J.M.; 1980."The effect of thermal stress on Source rock quality as measured by hopane stereochemistry". *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 12, pp. 229-237.

SHI, JI-YANG.; MACKENZIE, A.S.; ALEXANDER, R.; EGLINTON, G.; GOWAR, A.P.; WOLFF, G.A.; MAXWELL, J.R.; 1982. "A biological marker investigations of petroleums and shales from the shengli oilfield, The people's republic China". *Chemical Geology*, v. 35, pp. 1-31.

TEIXEIRA, Caroline Correia, Utilização de dados geoquímicos na caracterização de óleos do Golfo do México. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J., Brasil, 2012.

TISSOT, B.P.; WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2a. ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984.

WAPLES, D. W. *Organic Geochemistry for Explorations Geologists*. Burgess Publishing Company, USA. 1981.

WAPLES, D.W.; MACHIHARA, T., 1991. "Biomarkers for Geologists - A practical guide to the application of steranes and triterpanes in Petroleum Geology: American Association of Petroleum Geologists". *Methods in Exploration*, No. 9, 91p.

## APÊNDICE

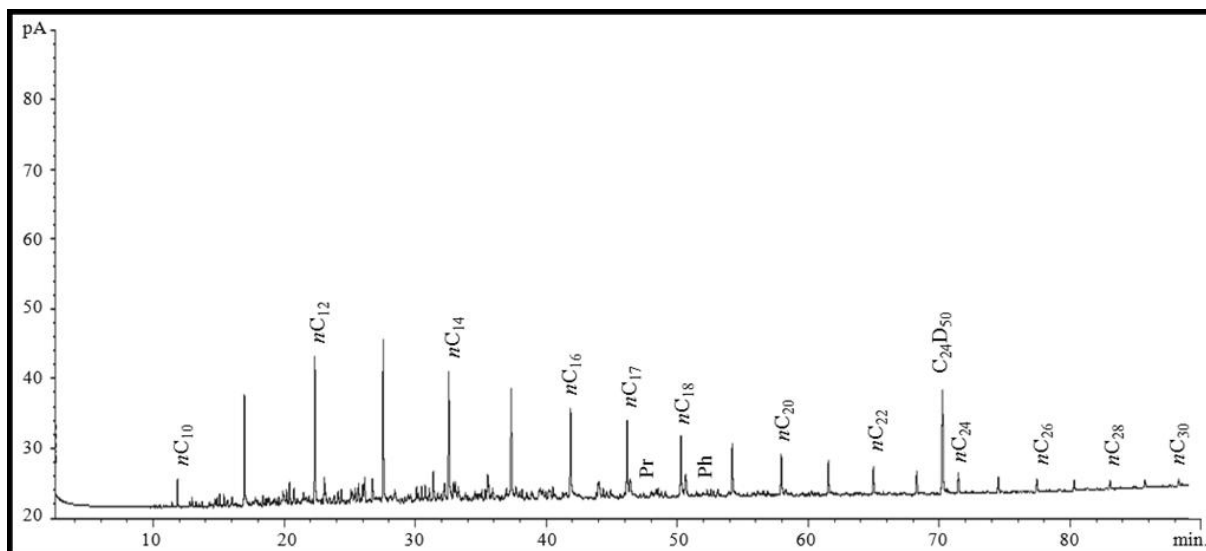


Figura i: Cromatograma de óleos totais da amostra KU1 (Padrão interno:  $nC_{24}D$ ).

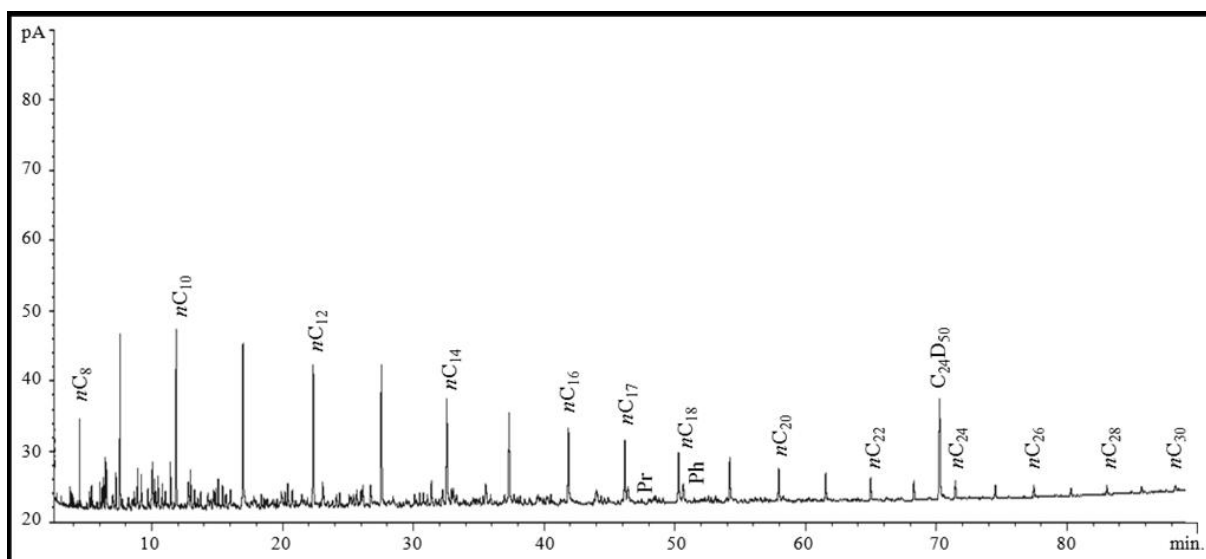


Figura ii: Cromatograma de óleos totais da amostra KU2 (Padrão interno:  $nC_{24}D$ ).

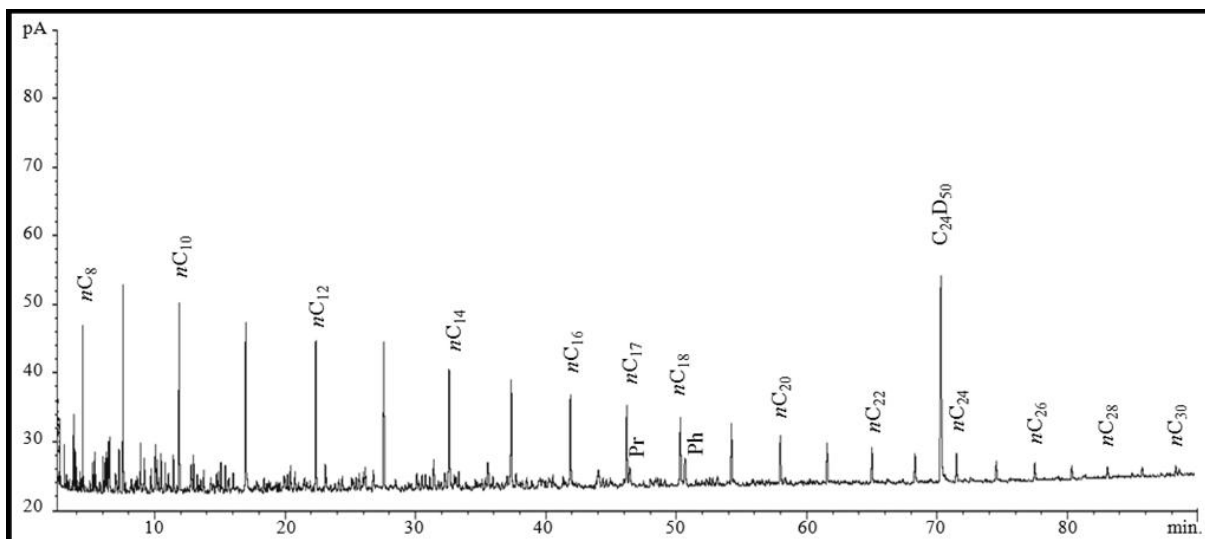


Figura iii: Cromatograma de óleos totais da amostra Zaap 4 (Padrão interno:  $nC_{24}D$ ).

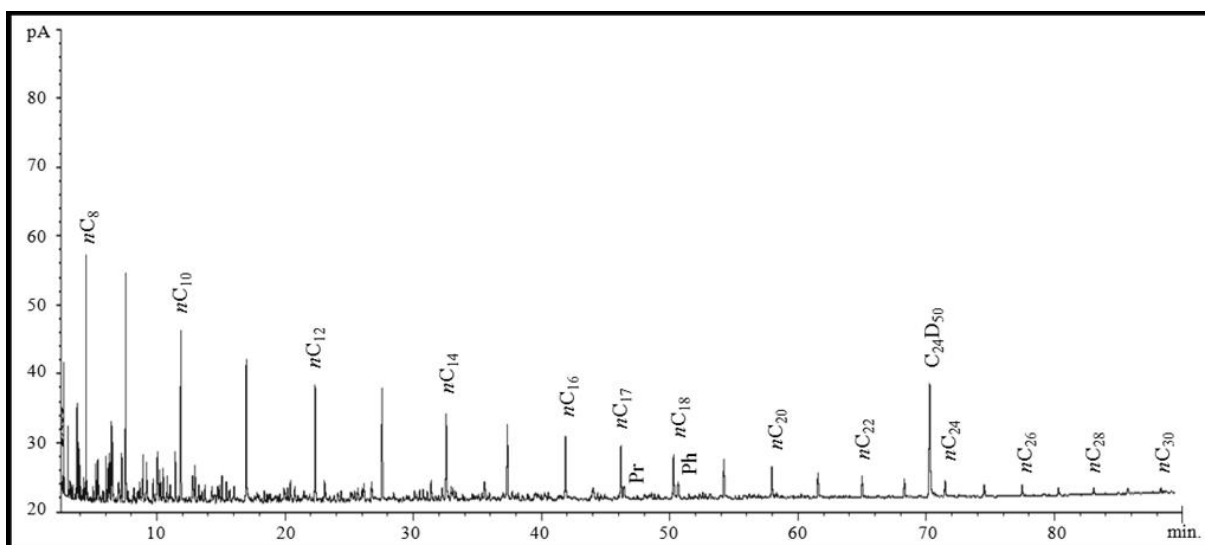


Figura iv: Cromatograma de óleos totais da amostra Akal 7 (Padrão interno:  $nC_{24}D$ ).



APÊNDICE I  
n-alcanos e isoprenóides  
(*m/z* 85)

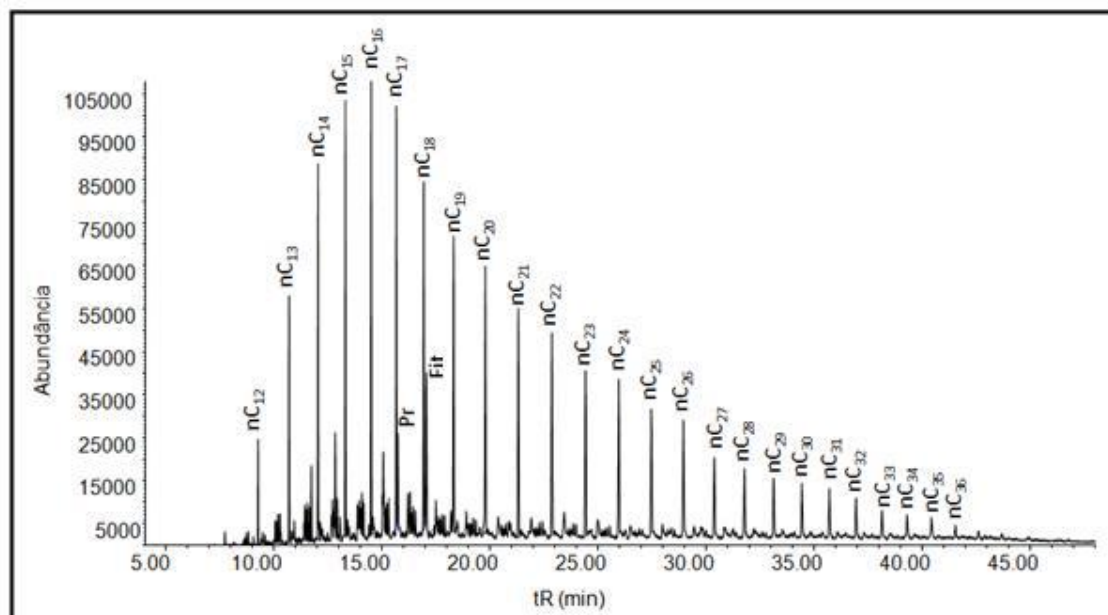


Figura v: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  85, com a distribuição dos alcanos lineares e isoprenóides, para a amostra KU1.

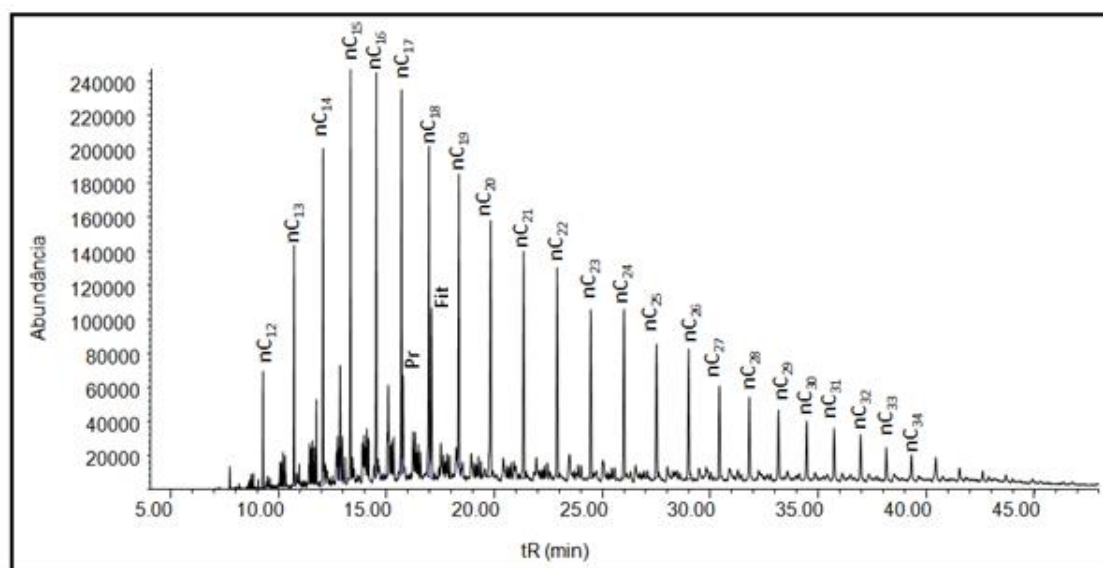
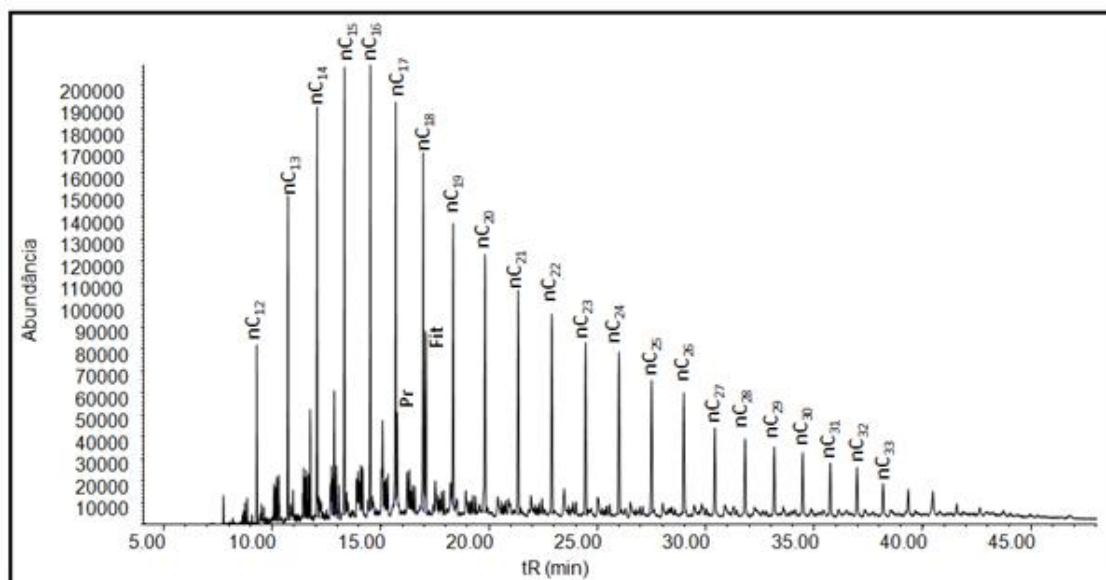


Figura vi: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  85, com a distribuição dos alcanos lineares e isoprenóides, para a amostra KU2



. Figura vii: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  85, com a distribuição dos alcanos lineares e isoprenóides, para a amostra ZAAP4.

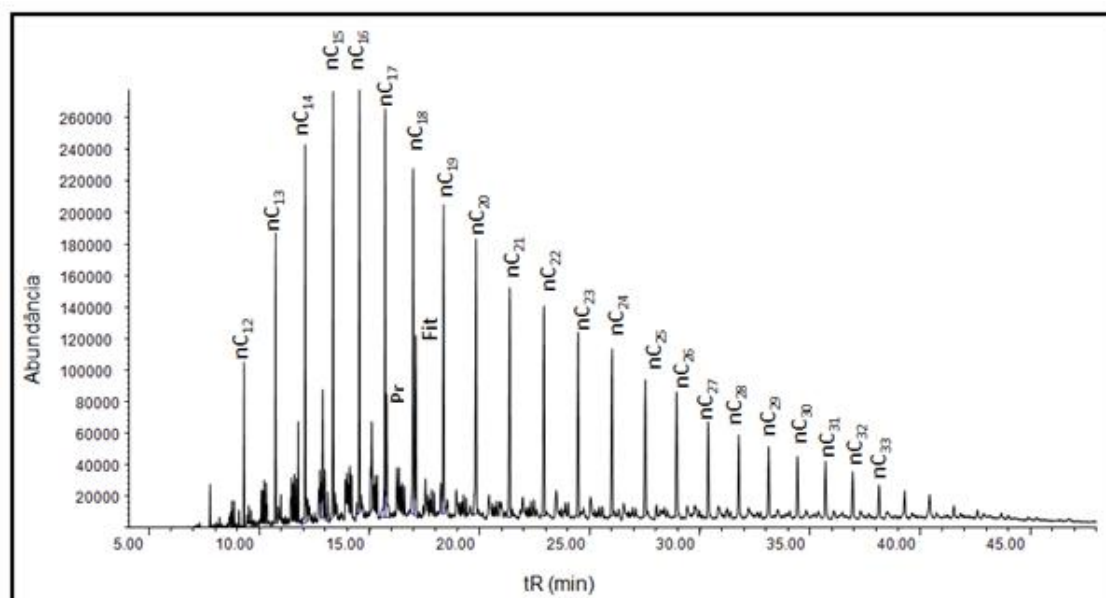


Figura viii: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  85, com a distribuição dos alcanos lineares e isoprenóides, para a amostra AKAL7

## APÊNDICE II

Terpanos

(*m/z* 191)

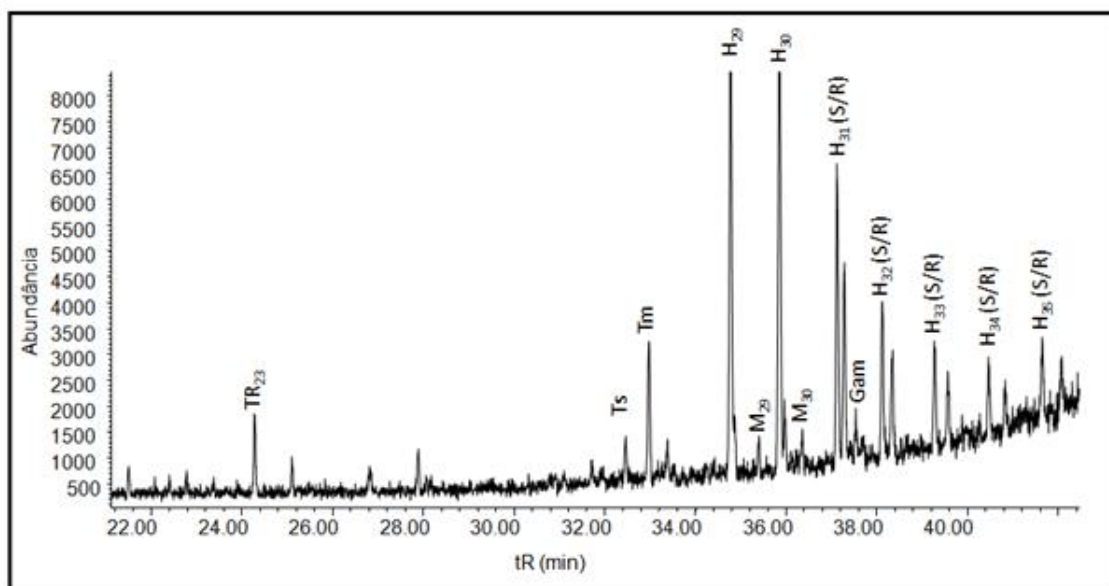


Figura ix: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  191, com a distribuição dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos, para a amostra KU1.

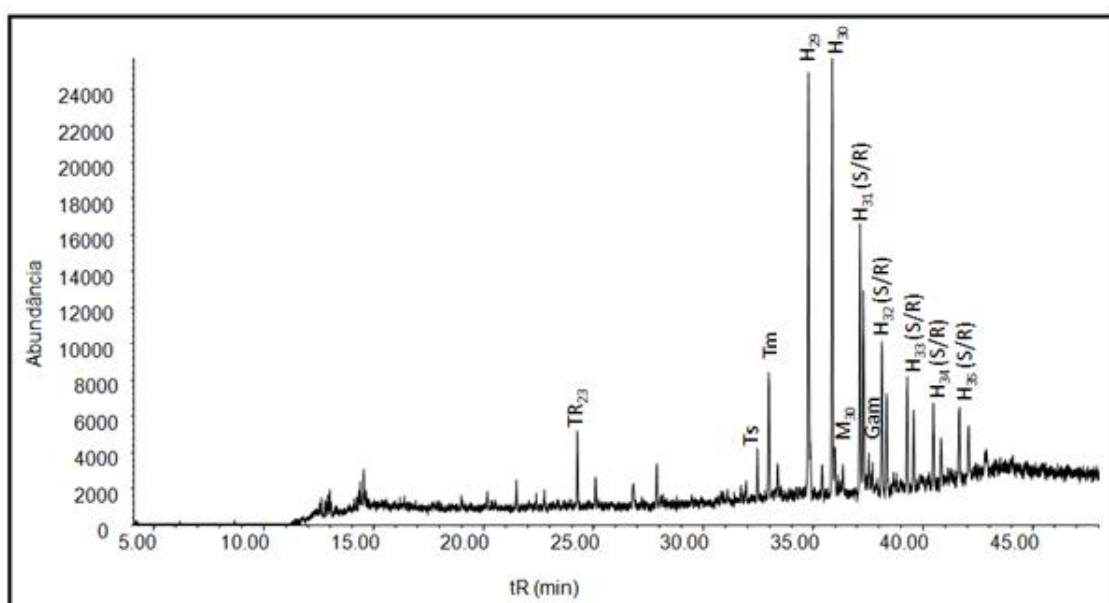


Figura x: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  191, com a distribuição dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos, para a amostra KU2.

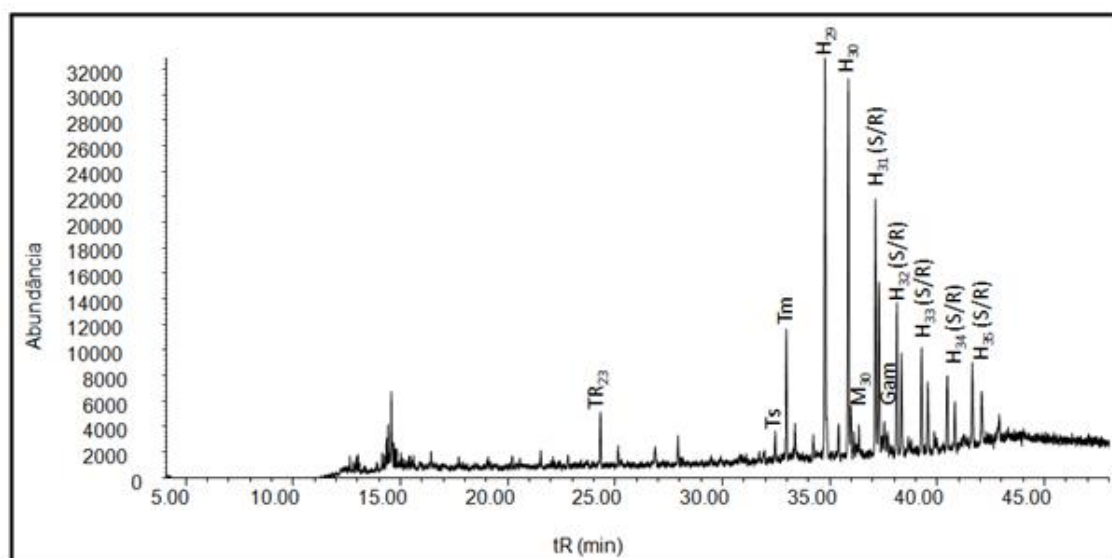


Figura xi: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  191, com a distribuição dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos, para a amostra ZAAP4.

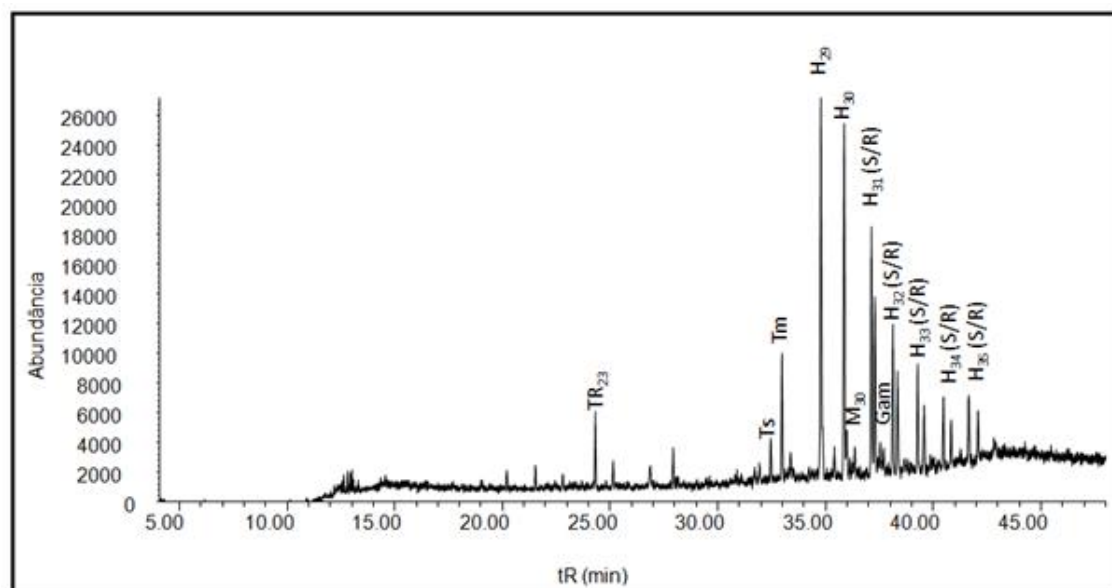


Figura xii: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  191, com a distribuição dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos, para a amostra AKAL7.

APÊNDICE III  
Esteróides Triaromáticos  
(*m/z* 231)

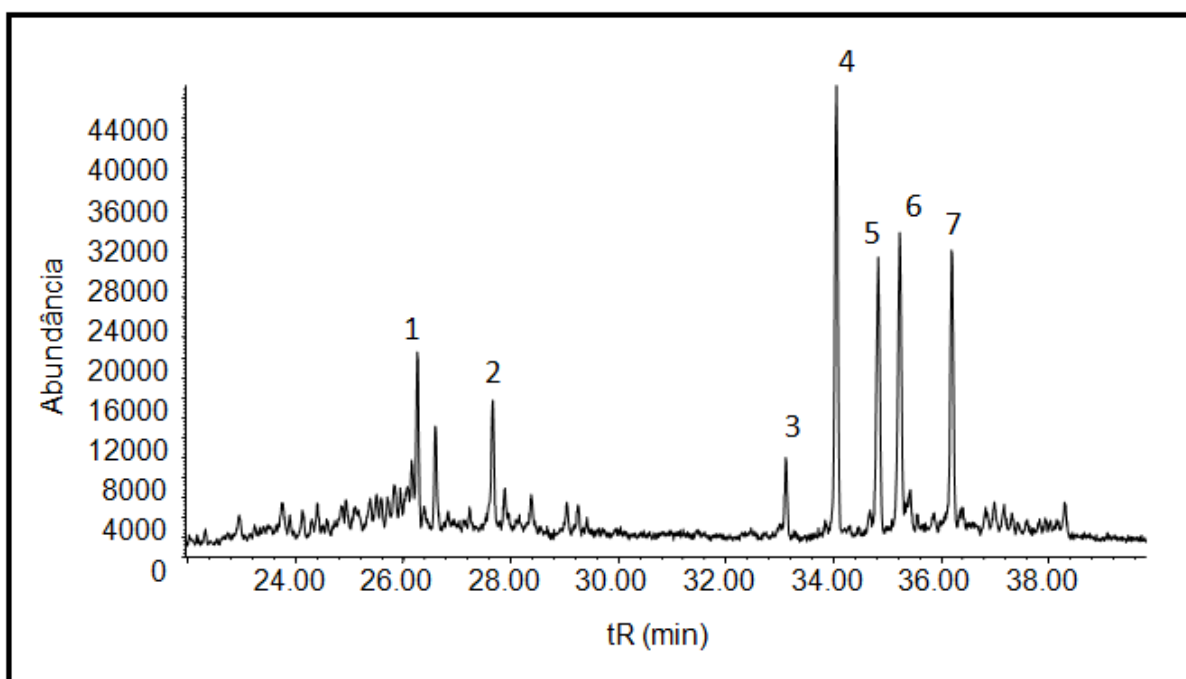


Figura xiii: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  231, com a distribuição dos esteróides triaromáticos, para a amostra KU1.

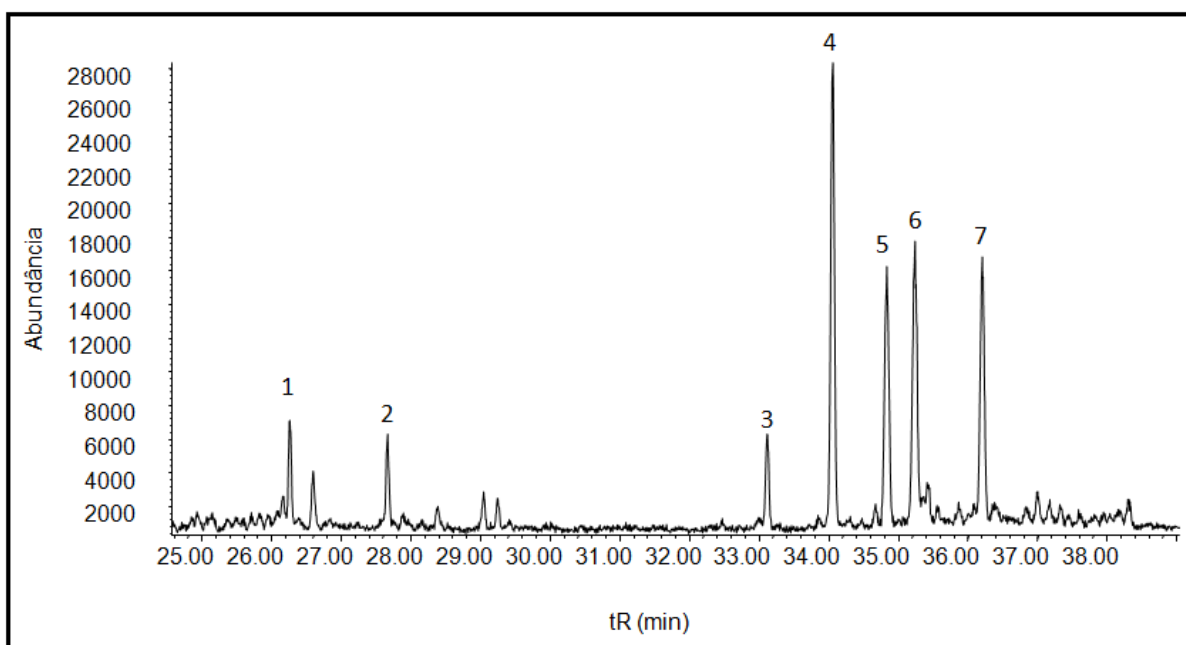


Figura xiv: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  231, com a distribuição dos esteróides triaromáticos, para a amostra ZAAP4



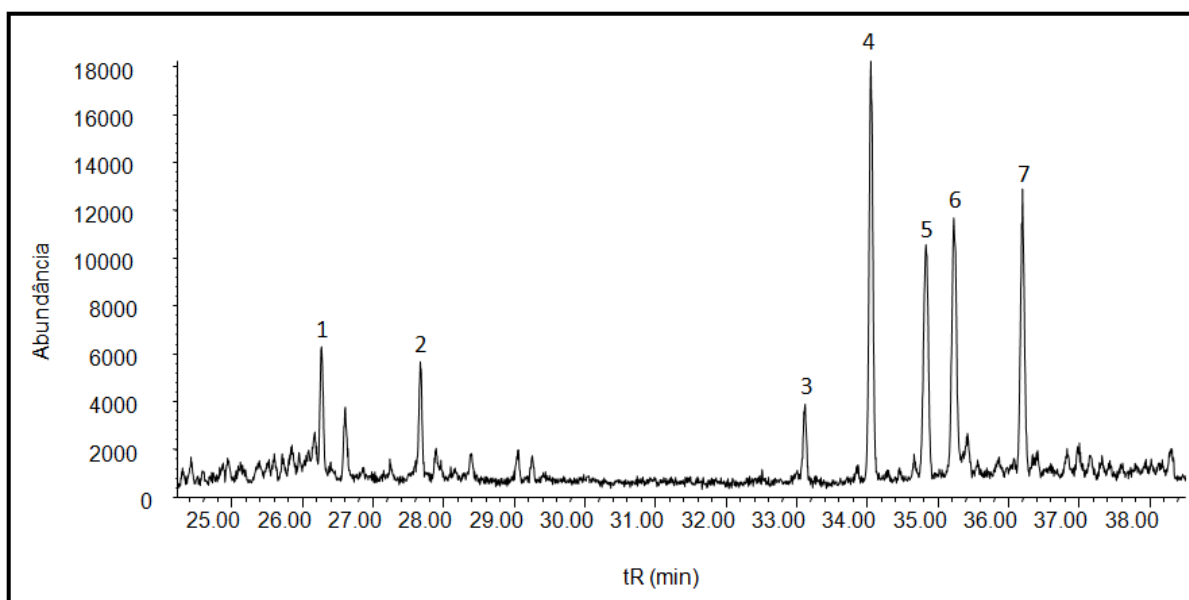


Figura xv: Cromatograma de massas do íon  $m/z$  231, com a distribuição dos esteróides triaromáticos, para a amostra AKAL7.

#### APÊNDICE IV

Naftaleno e alquilderivados

*(m/z 128, 142, 156, 170 e 184)*

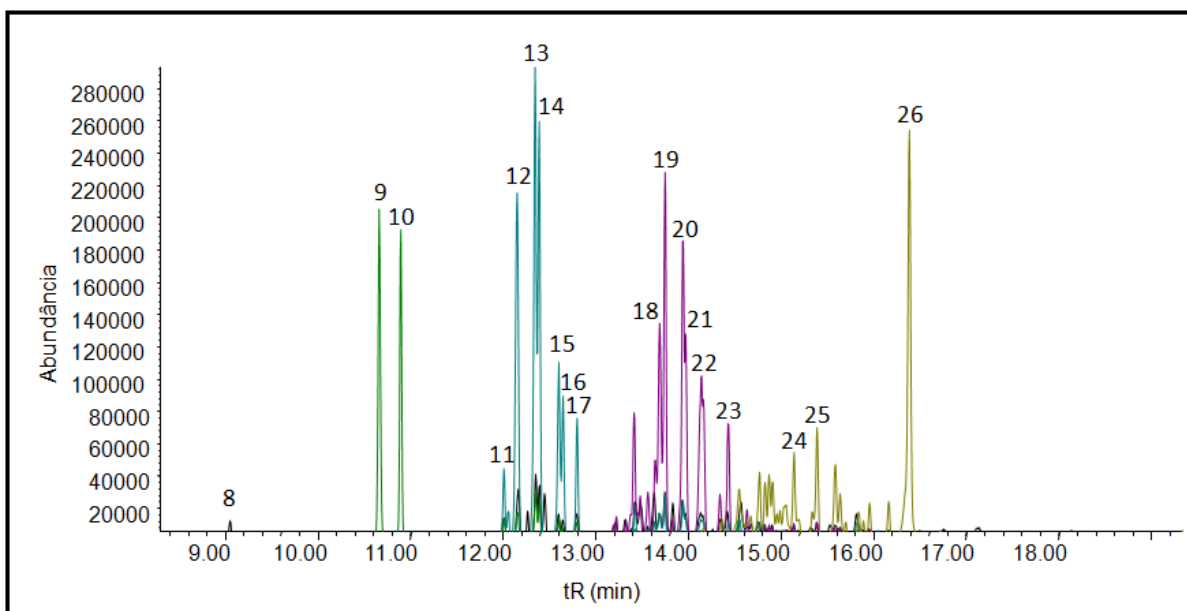


Figura xvi: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  128 (cor preta), 142 (cor verde escuro), 156 (cor azul), 170 (cor rosa) e 184 (cor verde claro), com a distribuição dos naftalenos e alquilderivados, para a amostra KU1.

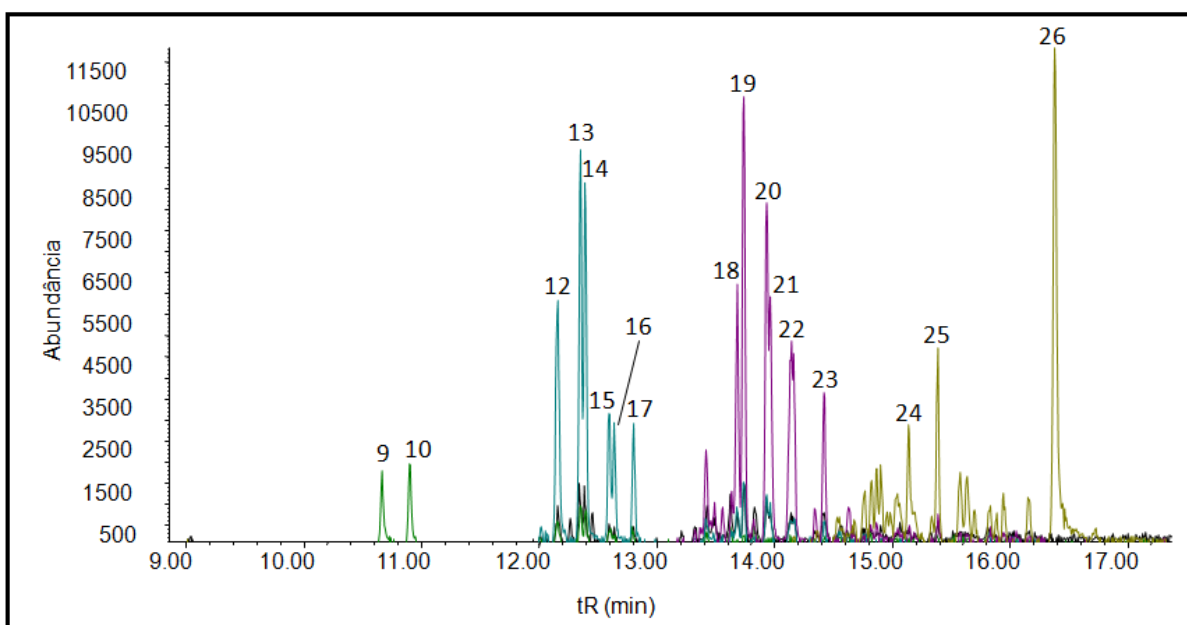


Figura xvii: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  128 (cor preta), 142 (cor verde escuro), 156 (cor azul), 170 (cor rosa) e 184 (cor verde claro), com a distribuição dos naftalenos e alquilderivados, para a amostra KU2.

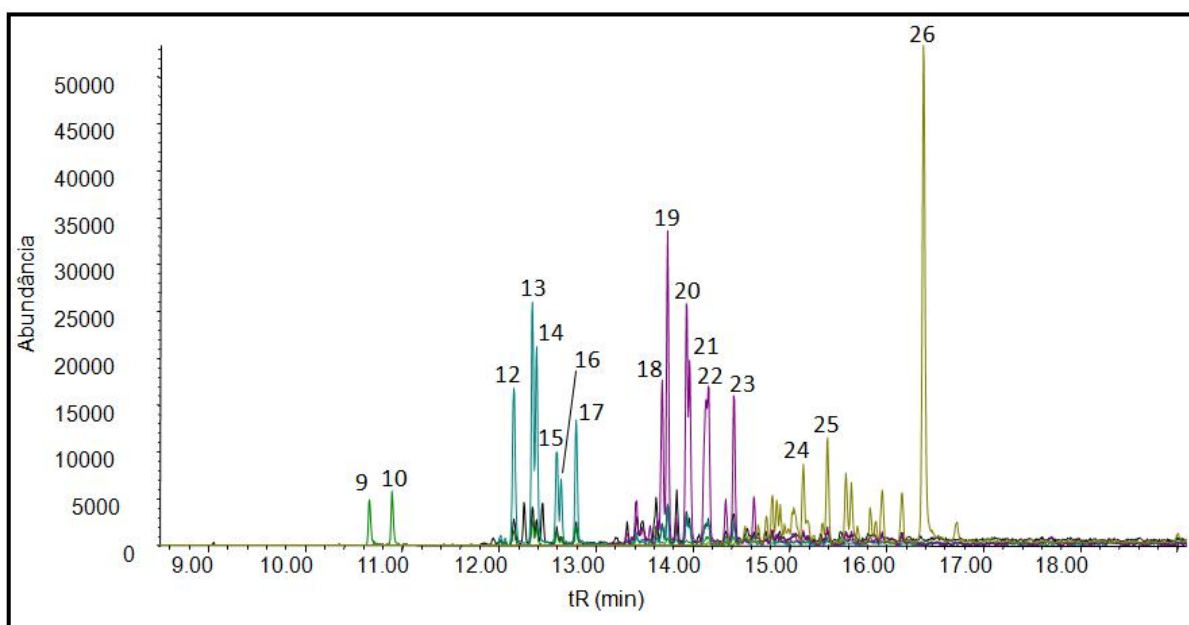


Figura xviii: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  128 (cor preta), 142 (cor verde escuro), 156 (cor azul), 170 (cor rosa) e 184 (cor verde claro), com a distribuição dos naftalenos e alquilderivados, para a amostra ZAAP4.

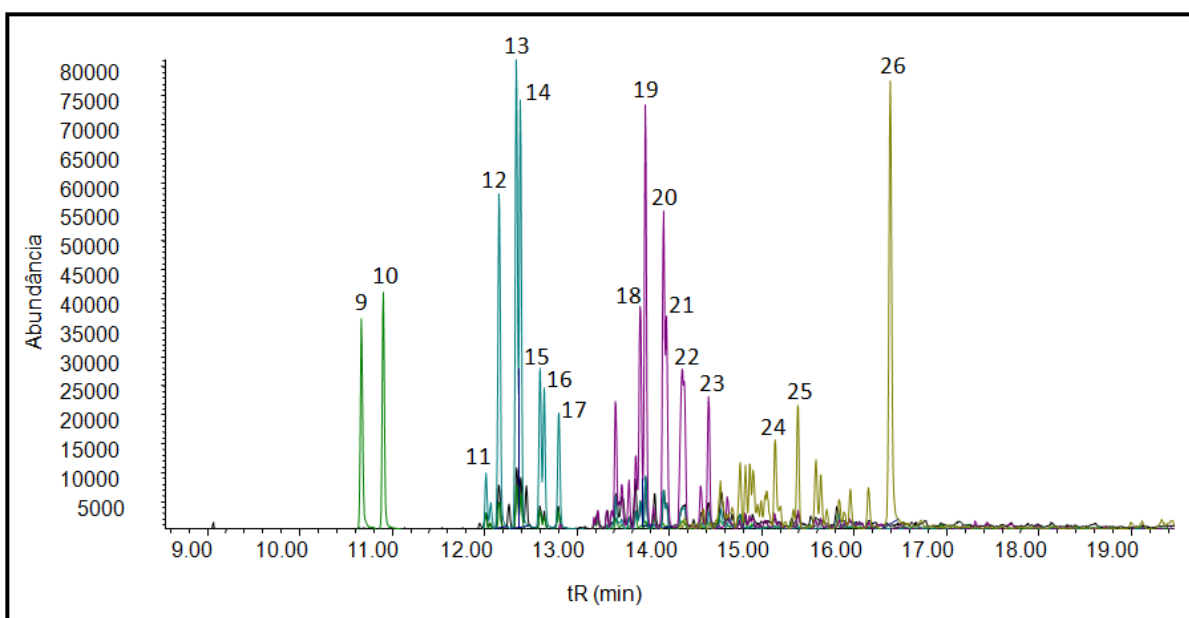


Figura xix: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  128 (cor preta), 142 (cor verde escuro), 156 (cor azul), 170 (cor rosa) e 184 (cor verde claro), com a distribuição dos naftalenos e alquilderivados, para a amostra AKAL7.

APÊNDICE V  
Fenantreno e alquilderivados  
(*m/z* 178 e 192)

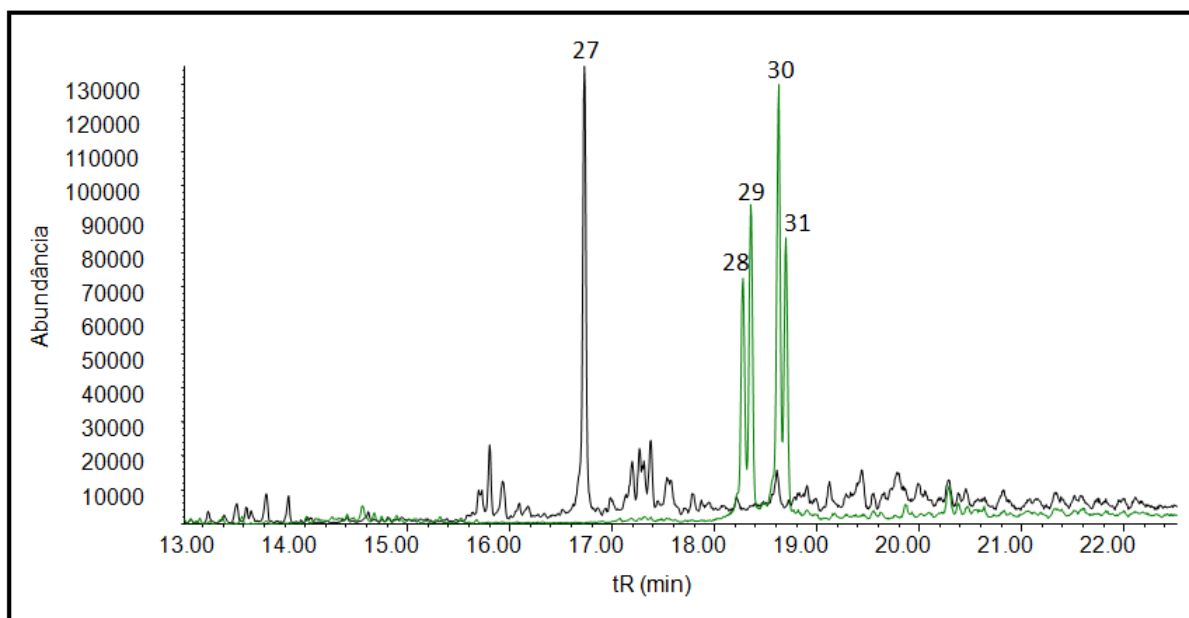


Figura xx: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  178 (cor preta) e 192 (cor verde escuro), com a distribuição do fenantreno e ametil-fenantrenos, para a amostra KU1.

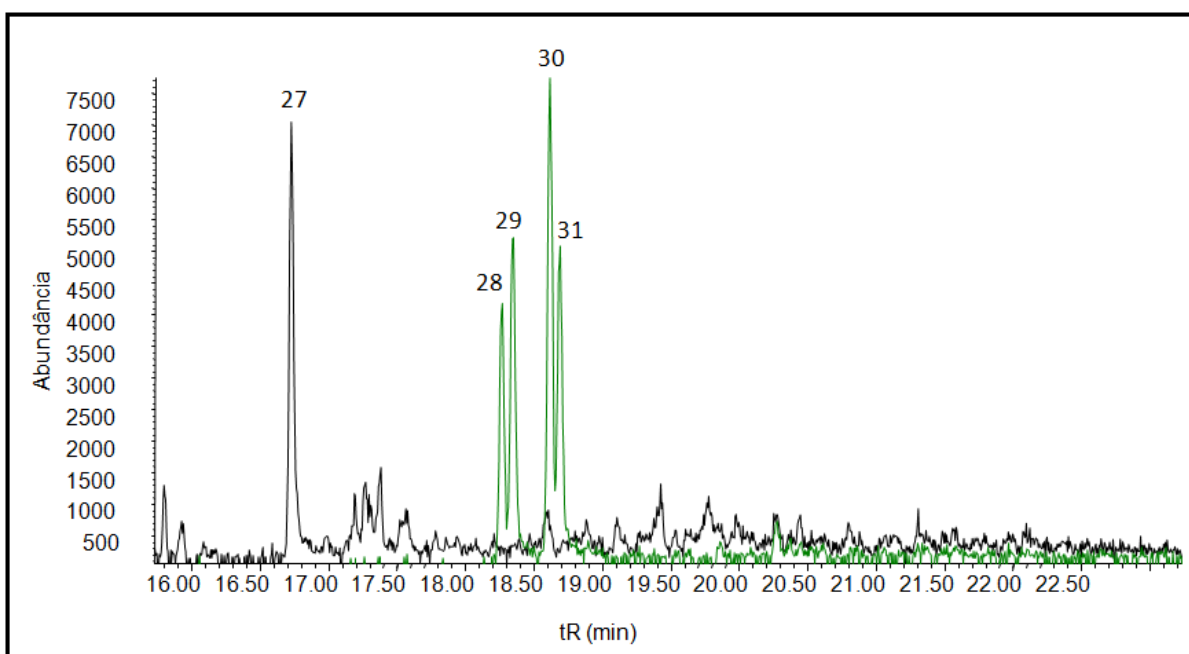


Figura xxi: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  178 (cor preta) e 192 (cor verde escuro), com a distribuição do fenantreno e ametil-fenantrenos, para a amostra KU2.

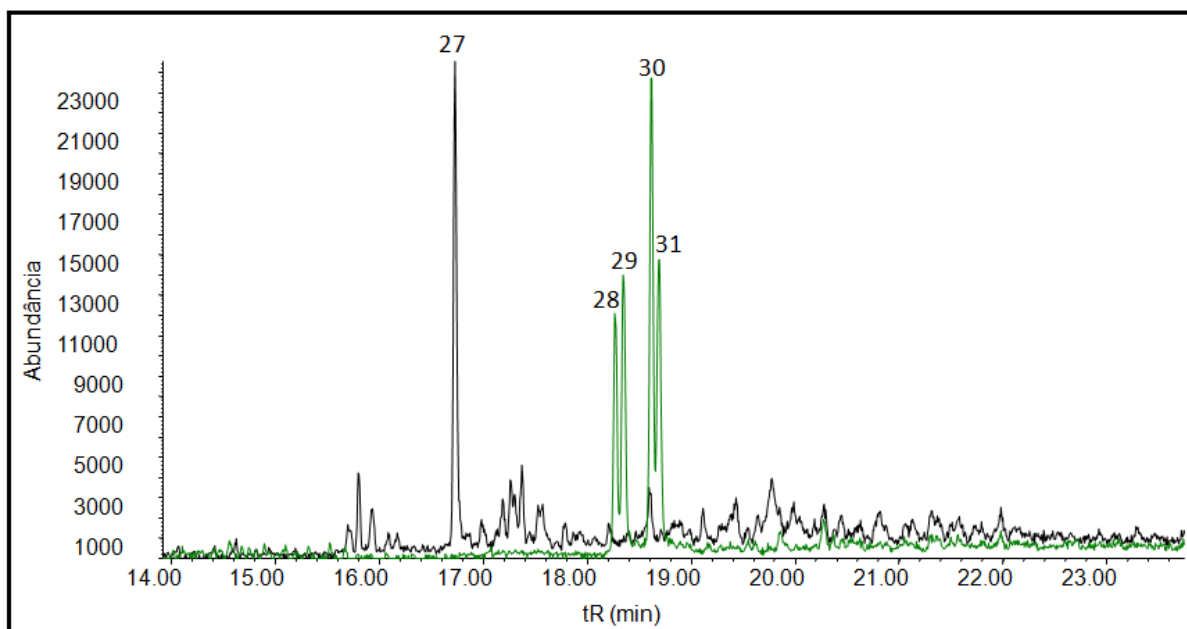


Figura xxii: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  178 (cor preta) e 192 (cor verde escuro), com a distribuição do fenantreno e ametil-fenantrenos, para a amostra ZAAP4

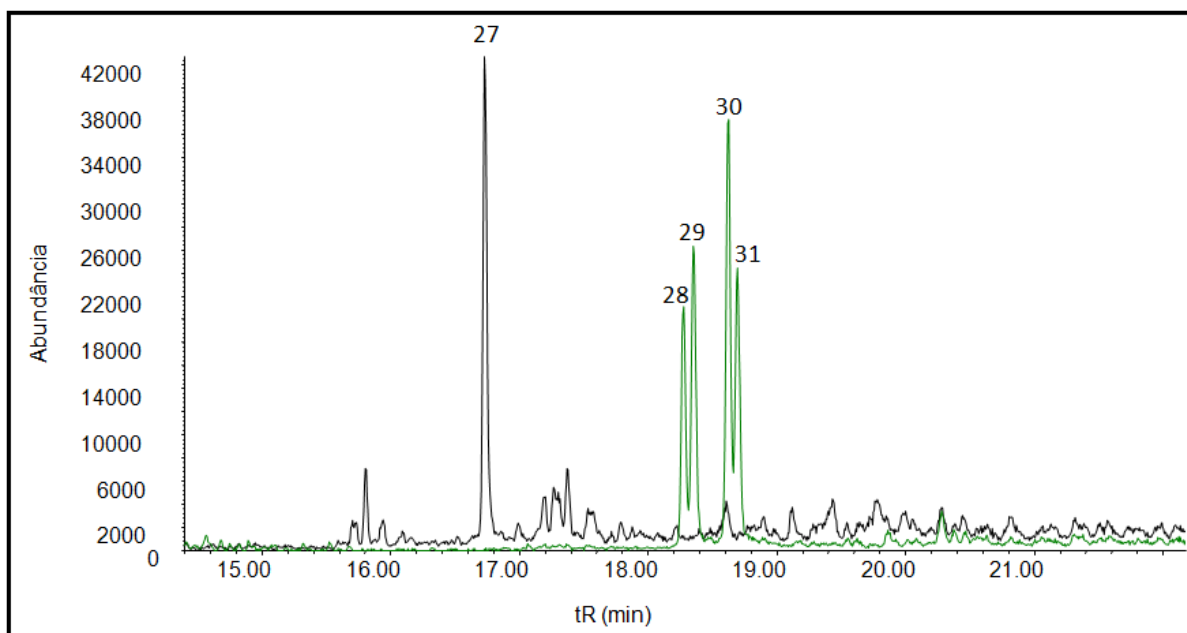


Figura xxiii: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  178 (cor preta) e 192 (cor verde escuro), com a distribuição do fenantreno e ametil-fenantrenos, para a amostra AKAL7.

APÊNDICE VI  
Benzotiofeno e alquilderivados  
(*m/z* 198, 212 e 226)



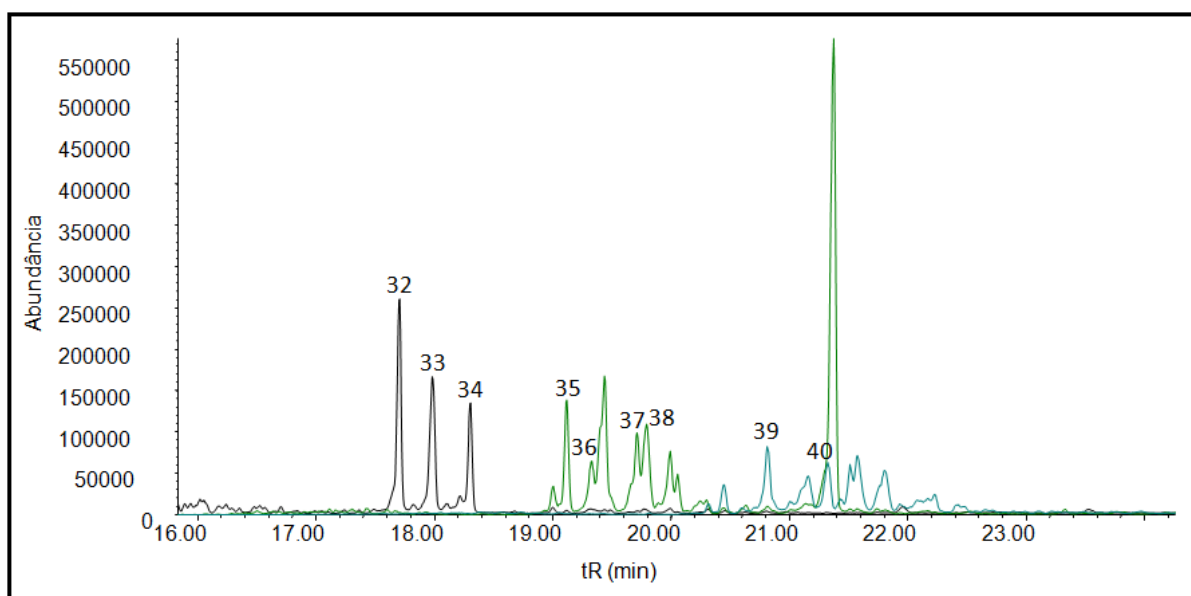


Figura xxiv: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  198 (cor preta), 212 (cor verde escuro) e 226 (cor azul), com a distribuição dos alquildibenzotiofenos, para a amostra KU1.

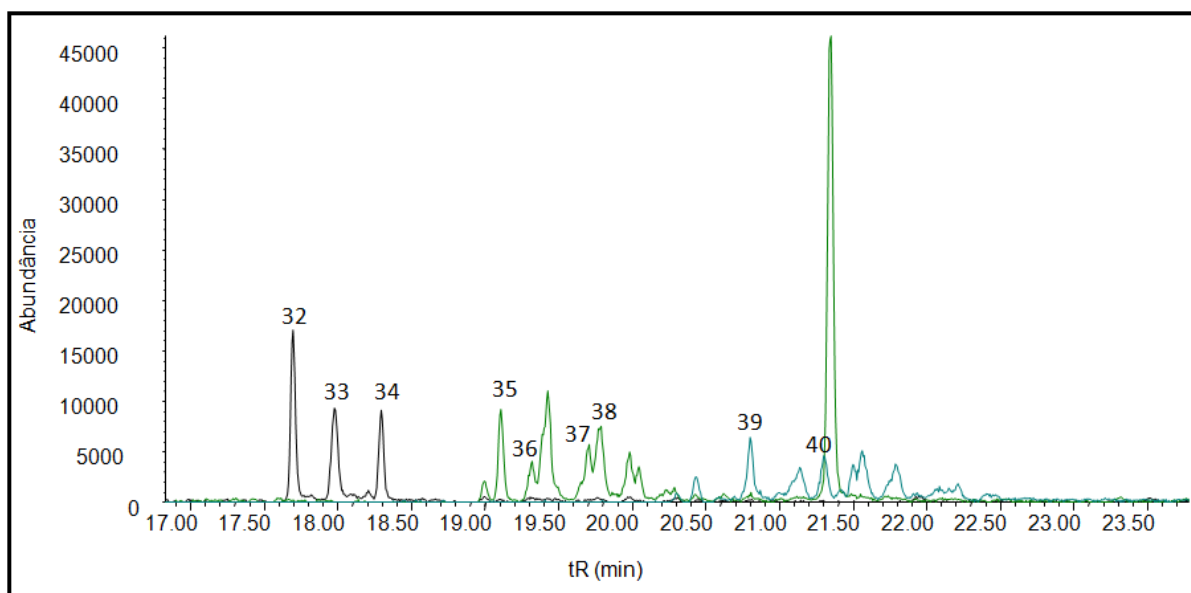


Figura xxv: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  198 (cor preta), 212 (cor verde escuro) e 226 (cor azul), com a distribuição dos alquildibenzotiofenos, para a amostra KU2.

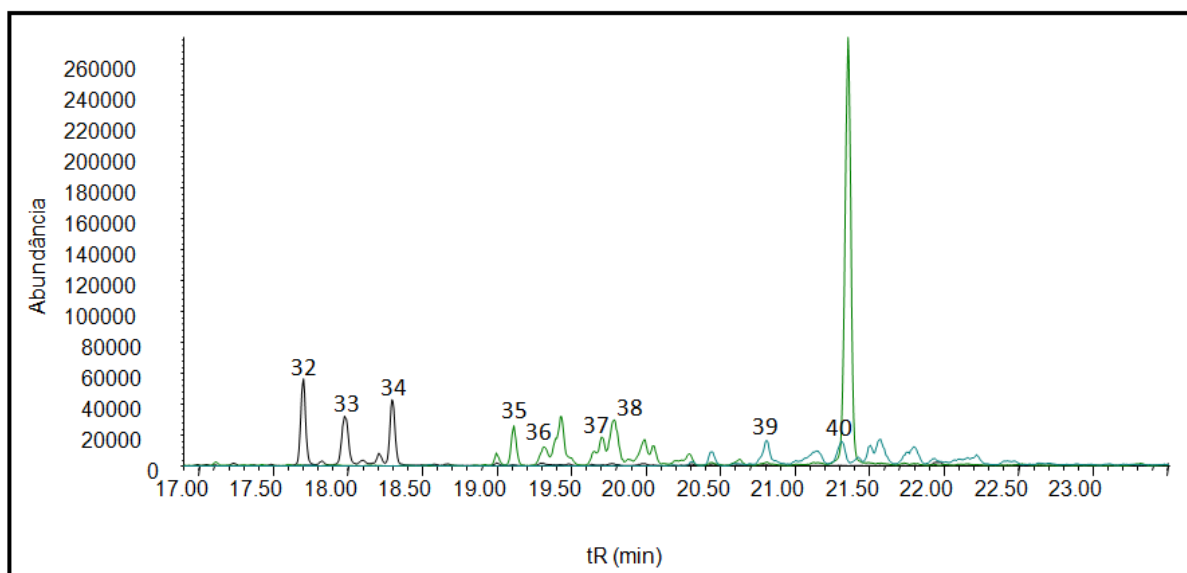


Figura xxvi: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  198 (cor preta), 212 (cor verde escuro) e 226 (cor azul), com a distribuição dos alquildibenzotiofenos, para a amostra ZAAP4.

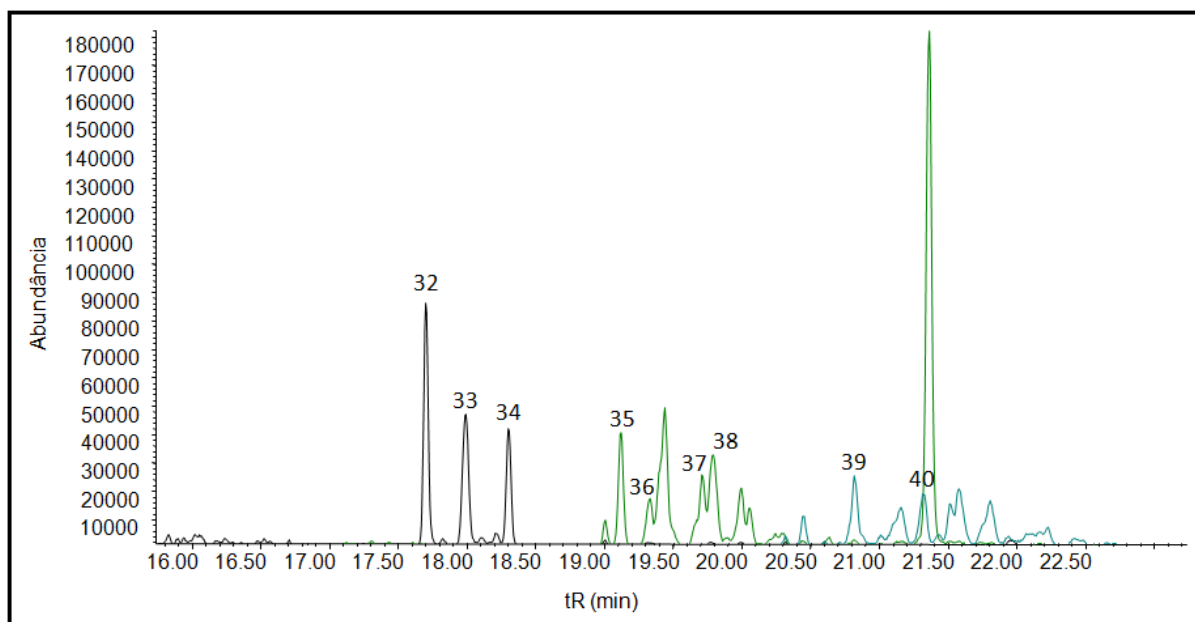


Figura xxvii: Cromatograma de massas superpostos dos íons  $m/z$  198 (cor preta), 212 (cor verde escuro) e 226 (cor azul), com a distribuição dos alquildibenzotiofenos, para a amostra AKAL7.